



تحلیل تجربی خواص کششی نانو کامپوزیت های سه تایی پلی پروپیلن / لاستیک نیتریل کربوکسیل شده / نانو ذرات سیلیکا به کمک روش رویه پاسخ

محمد مراد شیخی^{1*}، علی صناعی²

1- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران
2- کارشناس ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران
* m.sheikhi@sru.ac.ir, 1678815811

اطلاعات مقاله

دریافت: 97/03/13
پذیرش: 97/04/20

چکیده

در این تحقیق، خواص کششی، شامل استحکام کششی، مدول الاستیک و ازدیاد طول نانوکامپوزیت های سه تایی پلی پروپیلن / لاستیک نیتریل کربوکسیل شده تقویت شده با نانوذرات سیلیکا بررسی شده است. برای طراحی آزمایش جهت تهیه ترکیبات از طرح Box-Behnken روش رویه پاسخ (RSM) استفاده شده است. بر اساس این طرح آزمایش 15 نمونه شامل 0، 2 و 4 درصد وزنی نانو ذرات سیلیکا 0، 3 و 6 درصد وزنی عامل سازگار کننده پلی پروپیلن مالئیکه (PP-gMA) و نیز 0، 5 و 10 درصد وزنی لاستیک نیتریل کربوکسیل شده توسط یک اکسترودر همسوگرد تهیه شدند. آزمون مکانیکی کشش برای تعیین استحکام کششی، مدول الاستیسیت و ازدیاد طول تا شکست ترکیبات انجام شد. نتایج نشان داد که افزودن نانو ذرات سیلیکا مدول الاستیک (به میزان 14 درصد) و استحکام کششی (به میزان 4 درصد) ترکیبات را افزایش می دهد. همچنین حضور لاستیک نیتریل کربوکسیل شده موجب افزایش ازدیاد طول تا شکست (به میزان 39 درصد) ترکیبات شده است و افزایش عامل سازگار کننده پلی پروپیلن مالئیکه اندکی استحکام کششی را افزایش می دهد. همچنین مشاهده شد که لاستیک نیتریل کربوکسیل شده بیشترین تاثیر را بر استحکام کششی و ازدیاد طول تا شکست دارد و نانو ذرات سیلیکا بیشترین تاثیر بر مدول الاستیک را دارند. در پایان برای هر خاصیت کششی یک مدل رگرسیون برحسب فاکتورهای موثر ارائه شد.

کلیدواژگان:

پلی پروپیلن
خواص کششی
نانو پودر سیلیکا
روش رویه پاسخ
نانوکامپوزیت

Experimental analysis of tensile properties nanocomposites based on polypropylene/ Carboxylated Nitrile Rubber /Silica nano powder by using response surface methodology

Mohammad Morad Sheikhi^{*}, Ali Sanaei

Faculty of Mechanical Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran
* P.O.B. 1678815811, Tehran, Iran, m.sheikhi@sru.ac.ir

Keywords

Polypropylene
Tensile properties
Silica nano powder
Response surface methodology
Nano composite

Abstract

In this study, tensile properties of nanocomposites based on polypropylene/ Carboxylated Nitrile Rubber /Silica nano powder (PP/XNBR/Sic) were studied by using response surface methodology (RSM). The design of the experiment was carried out using Box-Behnken of the RSM method. The samples were produced using a co-rotating twin screw extruder including 0,2,4 Wt.% of nano particles, 0, 5, 10 Wt.% of carboxylated Nitrile Rubber and 0,3,6 Wt.% of Polypropylene-g-glycidyl Methacrylate (PP-gMA) as compatibilizer. tensile test was carried out to obtain tensile strength, elastic modulus and elongation at break of nano composites. The results showed that elastic modulus and tensile strength of nanocomposites were increased with addition of nano silica powder by 45% and 9% respectively. Also, the presence of XNBR was increased elongation at break by 39% and increasing the compatibilizer factor (PP-gMA) has slightly increased the tensile strength. In addition, it was found that XNBR has the greatest effect on tensile strength and elongation at break and silica nano powder has the greatest effect on elastic modulus. Finally, a regression model was obtained for tensile strength, elastic modulus and elongation at break, respectively.

Please cite this article using:

Sheikhi, M.M., Sanaei, A., "Experimental analysis of tensile properties nanocomposites based on polypropylene/ Carboxylated Nitrile Rubber /Silica nano powder by using response surface methodology", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 6, No. 2, pp. 275-282, 2019.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

1- مقدمه

پلی پروپیلن یکی از مرسوم ترین پلیمرهاست که به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرد. فرآیندپذیری خوب، خواص مکانیکی نسبتا بالا، قابلیت بازیافت آسان و هزینه پایین، دامنه وسیعی از کاربردها مانند کالاهای خانگی، بسته بندی ها و صنایع اتومبیل سازی را برای پلی پروپیلن به وجود آورده است [1-2]. پلی پروپیلن در کنار خواص خوبی که دارد، استحکام ضربه (به خصوص در دمای پایین) و مدول یانگ پایینی دارد که تا حدی کاربرد آن را محدود کرده است [3-5].

در کنار خواص مطلوب پلی پروپیلن، ساختار شکننده این ماده در بسیاری از کاربردها یک عیب محسوب می شود. بنابراین چقرمه کردن این ماده یک نکته حائز اهمیت است. بین روش های مختلف چقرمه کردن، ترکیب پلی پروپیلن با یک لاستیک مناسب، به عنوان فاز دوم، یک روش معمول و بسیار موثر است [6-7]. محققان بسیاری توانسته اند از طریق آلیاژ سازی پلیمری لاستیک های مختلفی را با پلی پروپیلن ترکیب کرده و اثر آنها را بر چقرمگی و ازدیاد طول تا شکست این پلیمر پر کاربرد مورد بررسی قرار دهند. [8-10] در این میان ترکیب کردن لاستیک نیتریل کربوکسیل شده مورد بررسی قرار نگرفته است و میزان تاثیر گذاری آن بر خواص کششی زمینه پلیمری پلی پروپیلن جای بررسی دارد.

در دهه های اخیر، نانو تکنولوژی باعث پیشرفت چشمگیر خواص کامپوزیت ها شده است. حضور فاز نانویه با ابعاد نانو متری در زمینه های پلیمری می تواند خواص مکانیکی را به مراتب بیشتر از تقویت کننده های معمولی افزایش دهد. محققان اثر افزودن نانو ذرات مختلفی از جمله نانو ذرات سیلیکا [11]، نانو ذرات کلسیم کربنات [12]، نانو ذرات تیتانیوم [13]، نانو لوله های کربنی [14-15] و نانو ذرات رس [16] را بر روی خواص مکانیکی ماتریس های پلیمری بررسی کرده اند. بین نانو ذرات مختلف، سیلیکا به دلیل خواص مکانیکی عالی از جمله مساحت سطح بالا، هدایت حرارتی عالی، مدول کششی بسیار بالا و غیره بسیار مورد توجه قرار گرفته است و کاربردهای زیادی در صنایع خودرو، هوافضا، الکترونیک و باتری پیدا کرده است. نانو ذرات سیلیکا به طور گسترده برای تقویت کردن انواع مختلف ماتریس های پلیمری استفاده می شود.

گارسیا و همکارانش در سال 2004 با افزودن نانو ذرات سیلیکا (SiO₂) به ماتریس پلیمری PP، افزایش 30 درصدی مدول یانگ و 68 درصدی استحکام ضربه را گزارش کرده اند [17]. دانش پایه و همکاران در سال 2017 با افزودن نانو ذرات سیلیکا به ترموست اپوکسی مشاهده کردند که حضور این نانو ذرات مدول کششی را به میزان قابل توجهی افزایش می دهد [18].

بررسی تأثیر نانو ذرات سیلیکا بر خواص ماده مرکب کربن- فنولیک توسط میرزاپور و همکارانش [19] نشان داد که استحکام خمشی با افزودن 3 درصد وزنی نانو سیلیکا، به میزان 13 درصد افزایش می یابد، اما در 5 درصد وزنی نانو سیلیکا، استحکام خمشی کاهش پیدا می کند. تأثیر اضافه کردن نانو سیلیکا به آلیاژ نایلون- پلی پروپیلن توسط جاکوب و همکارانش [20] انجام شد. نتایج آنها نشان داد که نمونه با 1 درصد وزنی نانو سیلیکا و 30 درصد وزنی الیاف نایلون، بالاترین استحکام کششی، مدول الاستیک و استحکام و مدول خمشی را دارد. همچنین، آنها بیشترین استحکام ضربه ای را در نمونه با 1 درصد وزنی نانو سیلیکا و 10 درصد وزنی الیاف نایلون مشاهده نمودند.

روش رویه پاسخ (RSM)¹ نرم افزار Minitab یک روش مناسب برای طراحی آزمایش و بعد از آن تحلیل و بررسی مواد مرکب در زمینه های مختلف می باشد. اخیرا این روش برای بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت ها، نانو کامپوزیت و موارد دیگری از این قبیل به کار گرفته شده است. [21-23] روش رویه پاسخ از یک طرف با یک طراحی آزمایش مناسب برای بررسی خواص مکانیکی با کاهش تعداد ترکیبات (در مورد کامپوزیت ها و نانو کامپوزیت ها) موجب کاهش هزینه ها و صرفه جویی در وقت می شود و از طرف دیگر در بررسی خواص مورد نظر در مرحله تجزیه و تحلیل نتایج چندین مزیت را در اختیار محقق قرار می دهد از جمله:

- کمک ترکیبات مشخص شده توسط این روش در مرحله طراحی آزمایش، تاثیر جداگانه تک تک فاکتور های مورد بررسی بر خاصیت مکانیکی مورد نظر را ارائه می دهد.

- شدت تاثیر گذاری هر فاکتور بر خاصیت مکانیکی مورد نظر را به صورت یک عدد ارائه می دهد.

- بر هم کنش (تاثیر همزمان دو فاکتور) بر خاصیت مکانیکی مورد نظر را در قالب یک رویه سه بعدی ارائه می دهد.

- می تواند به صورت همزمان چند خاصیت مکانیکی راه بهینه کند.

در تحقیق حاضر نانو کامپوزیت پایه پلی پروپیلن/ لاستیک نیتریل کربوکسیل شده/ نانو ذرات سیلیکا با عامل سازگار کننده پلی پروپیلن مالئیکه به روش اختلاط مذاب در یک اکسترودر دو مارپیچه هم سوگرد تهیه گردید. درصد های وزنی مختلفی از نانو ذرات (0، 2 و 4)، عامل سازگار کننده (0، 3 و 6) و لاستیک نیتریل کربوکسیل شده (0، 5 و 10) در ماتریس پلی پروپیلن استفاده شده است. آنگاه تاثیر این سه عامل در قالب تغییرات خواص کششی، شامل مدول الاستیسیته، استحکام کششی و ازدیاد تا شکست به کمک نرم افزار Mini Tab در طرح Box-Behnken روش رویه پاسخ (RSM) بررسی شد و یک مدل برای خواص کششی ارائه گردید.

2- تجزیه

2-1- مواد

در تحقیق حاضر از پلی پروپیلن با نام تجاری PP-Z30S با شاخص جریان مذاب 25gr/10min محصول شرکت پتروشیمی اراک (ARPC) استفاده شده است. لاستیک مورد استفاده در این تحقیق، XNBR با 26 درصد اکریلونیتریل با نام تجاری Nipol® NX 775 محصول شرکت شیمیایی زنون (محصول کشور ژاپن) می باشد. پودر نانو سیلیکا با کد تجاری k-200 محصول شرکت کی سوکره جنوبی، با شکل هندسی کروی با قطر 7 تا 40 نانو متر و مساحت سطح 200 g/m² و چگالی 1-50 g/cm³ استفاده شد. پلی پروپیلن مالئیکه گرید PHH با چگالی 0.903 g/cm³ با شاخص نرخ مذاب 18 g/10min و کاربرد اصلی عامل سازگار کننده در ساخت آلیاژ های پلیمری از شرکت کرانگین تولید کشور ایران تهیه شده است.

2-2- مفاهیم طرح Box-Behnken روش رویه پاسخ طراحی فرآیند

تحقیق به کمک این روش

استفاده از طرح Box-Behnken روش رویه پاسخ از مرحله طراحی آزمایش تا تحلیل پایانی نتایج، مفاهیم و اصطلاحات مختلفی دارد که در این اینجا شرح مختصری از مفاهیم مورد استفاده در این تحقیق ارائه می شود.

¹ Response Surface Methodology

جدول 1 حالت های مختلف ترکیبات بر حسب درصد وزنی

Table 1 The BoxeBehnken experimental design.

شماره ترکیب	Nano silica (wt%)	XNBR (wt%)	PP-gMA (wt%)
1	0	0	3
2	4	0	3
3	0	10	3
4	4	10	3
5	0	5	0
6	4	5	0
7	0	5	6
8	4	5	6
9	2	0	0
10	2	10	0
11	2	0	6
12	2	10	6
13	2	5	3
14	2	5	3
15	2	5	3

2-4- روش انجام آزمون کشش

برای انجام آزمون کشش از دستگاه زویپک/رول مدل Z100 ساخت آلمان استفاده شد. این آزمون در دمای اتاق و با سرعت فک متحرک 50 mm/min و تعداد 5 تکرار از هر ترکیب انجام شد. کشش نمونه تا زمان گسیختگی کامل آنها ادامه پیدا می کرد. نتیجه ی نهایی حاصل از آزمون کشش برای هر ترکیب از میانگین 5 عدد ناشی از 5 تکرار بدست آمد. آزمون کشش نمونه ها بر اساس استاندارد ASTM-D638 انجام شد

تصاویر سطح شکست نمونه ها جهت مشاهده پراکندگی نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلی پروپیلن توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با نام VEGA-II TESCAN در دانشگاه امیرکبیر تهیه شد (سطح شکست نمونه ها ابتدا با ضخامت حدود 10 میکرومتر از طلا روکش دهی شدند و تصاویر SEM از سطح روکش داده شده گرفته شده است).

3- نتایج و بحث

3-1- ساختار شناسی

نانو ذرات مختلف برای بهبود خواص مکانیکی پلیمر ها باید یک توزیع یکنواخت و مناسبی در زمینه پلیمری داشته باشند. به طور کلی اکثر مطالعات انجام شده پیرامون بررسی ساختار و پراکندگی نانوذرات در ماتریس های پلیمری نشان می دهد که نانوذرات با درصدهای پایین معمولاً پراکندگی خوبی از خود نشان می دهند. این در حالی است که حضور درصدهای وزنی بالای نانوذرات در ماتریس های پلیمری احتمال کلوخه شدن آنها را افزایش می دهد [25-26]. شکل های 1 و 2 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به نمونه هایی شامل 2 و 4 درصد وزنی نانو ذرات سیلیکا را نشان می دهند.

در این روش اغلب از یک چند جمله ای درجه اول یا دوم برای مدل کردن پاسخ استفاده می شود که مدل های مرتبه اول و دوم به صورت معادلات زیر می باشند:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (1)$$

تمامی جملات خطی و جملات درجه 2 به همراه اثرات متقابل تا مرتبه ی دوم

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

زیر مجموعه ای از مدل با تمامی جملات خطی و درجه 2 به همراه اثرات متقابل تا مرتبه دوم در این روابط، y پاسخ، β ضریب، x_i و x_j متغیر ها و ε مقدار ثابت می باشد.

P-value: این کمیت سطح معنی داری فاکتورها و بر هم کنش های آن ها را مشخص می کند. اگر مقدار کمیت P برای یک فاکتور کمتر از 0.05 باشد، بدین معنی است که با اطمینان 95 درصد اثر آن فاکتور بر خاصیت مکانیکی مشخص شده است.

F: کمیت احتمالی فیشر نامیده می شود و شدت اثرگذاری یک فاکتور را نشان می دهد. در واقع هر چه مقدار این عدد برای یک فاکتور بیشتر باشد بدین معنی است که میزان اثرگذاری آن فاکتور شدت بیشتری دارد.

کمیت R-Sq مخفف عبارت R-Square به نام ضریب تعیین می باشد. مقدار این کمیت بین 0 و 1 بوده و غالباً به درصد بیان می گردد. هر چه مقدار این کمیت به عدد 1 نزدیک تر باشد، نشان می دهد که انتخاب مدل رگرسیونی برای برازش به مشاهدات درست بوده است [24].

با مشخص شدن مقادیر مواد مورد نظر بر حسب درصد وزنی، طراحی آزمایش به کمک طرح Box-Behnken انجام شد. بر این اساس تعداد ترکیبات و حالات مختلف استفاده از درصدهای وزنی مواد مشخص شد. برای بررسی خواص کششی حاصل از طرح Box-Behnken مواد باید در 15 حالت مختلف با هم ترکیب می شدند که نتایج آن در جدول 1 آمده است.

3-2- تهیه نمونه ها

پس از آماده شدن مواد اولیه، می بایست در 15 حالت مختلف مطابق با جدول 1 با همدیگر ترکیب می شدند. جهت حصول حداقل 5 نمونه از هر ترکیب یک حالت فیزیکی اولیه 400 گرمی در نظر گرفته شد.

بنابراین مواد در 15 حالت به صورت فیزیکی با همدیگر ترکیب شدند. سپس توسط یک اکسترودر همسوگرد (ZSK20) با محدوده ی دمایی 170 تا 190 درجه سانتی گراد و سرعت حرکت پیچ های 250 rpm به صورت گرانول با همدیگر ترکیب نهایی شدند. از گرانول آماده شده برای تهیه دست کم 5 نمونه ی انجام آزمون مکانیکی کشش بر اساس استاندارد ASTM-D638 (با ابعاد $3.2 \times 19 \times 165$ mm²) از هر ترکیب، به وسیله ی یک دستگاه قالب گیری تزریقی (ایمن ماشین) با توزیع دمایی 190-200-210 درجه ی سانتی گراد، سرعت بارگیری 45 rpm، فشار تزریق 90 bar و زمان سرمایش 40 s، استفاده شد.

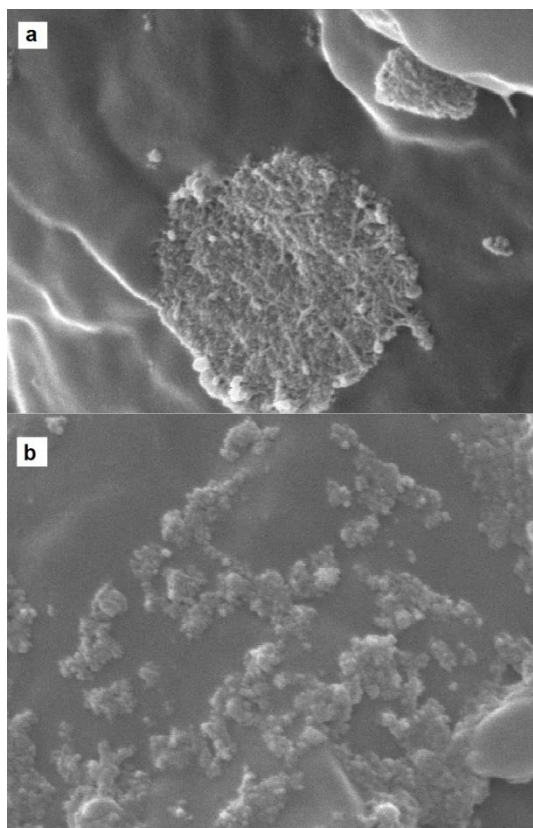


Fig. 2. SEM images of the samples with a) XNBR=5 wt.%, nano silica=4 wt.% and PP-gMA=0 wt.% b) XNBR=5 wt.%, nano silica=4 wt.% and PP-gMA=6 wt.%.

شکل 2 تصاویر SEM مربوط به نمونه هایی با 4 درصد وزنی نانو ذرات سیلیکا (الف) شامل 5 درصد وزنی لاستیک نیتریل و بدون عامل سازگار کننده (ب) شامل 5 درصد وزنی لاستیک نیتریل و 6 درصد وزنی عامل سازگار کننده

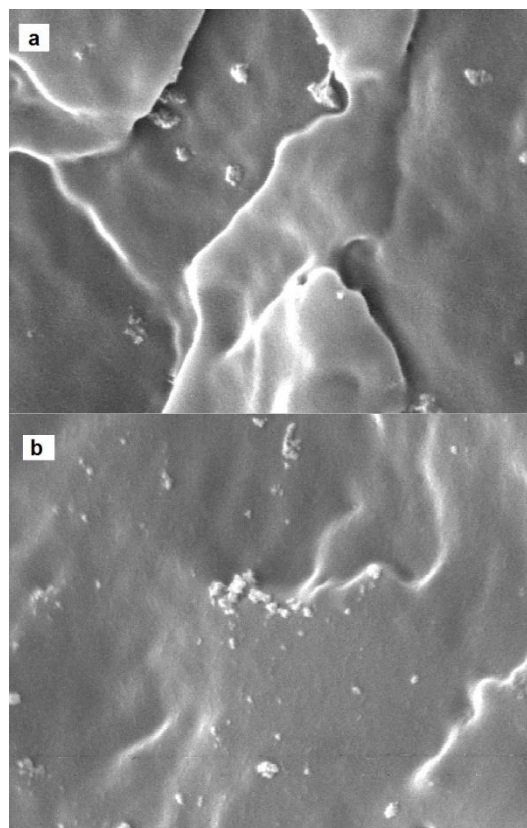


Fig. 1. SEM images of the samples with a) XNBR=10 wt.%, nano silica=2 wt.% and PP-gMA=0 wt.% b) XNBR=10 wt.%, nano silica=2 wt.% and PP-gMA=6 wt.%.

شکل 1 تصاویر SEM مربوط به نمونه هایی با 2 درصد وزنی نانو ذرات سیلیکا (الف) شامل 10 درصد وزنی لاستیک نیتریل و بدون عامل سازگار کننده (ب) شامل 10 درصد وزنی لاستیک نیتریل و 6 درصد وزنی عامل سازگار کننده

همانطور که از شکل 1 قسمت های الف و ب مشاهده می شود افزودن 2 درصد وزنی نانو ذرات سیلیکا در زمینه پلیمری پراکندگی نسبتاً خوبی را نشان می دهد. نکته قابل توجه آنست که شکل 1 الف مربوط به نمونه ای است که در ترکیب آن عامل سازگار کننده استفاده نشده است در صورتی که شکل 1 ب مربوط به نمونه ای با 6 درصد وزنی عامل سازگار کننده است. از مقایسه ی قسمت های الف و ب شکل 1 به خوبی مشاهده می شود که پراکندگی نانو ذرات در شکل 1 ب به مراتب بهتر از شکل 1 الف اتفاق افتاده است این مسئله به خوبی نقش اساسی عامل سازگار کننده در پراکندگی نانو ذرات را نشان می دهد.

شکل 2 پراکندگی نانو ذرات سیلیکا مربوط به دو نمونه شامل 4 درصد وزنی نانو ذرات سیلیکا را نشان می دهد. شکل 4 الف تصاویر SEM مربوط به نمونه ای است که فاقد عامل سازگار کننده است در صورتی که شکل 4 ب مربوط به نمونه ای است که در ترکیب خود 6 درصد وزنی عامل سازگار کننده دارد. به طور کلی در هر دو شکل 2 الف و ب مشاهده می شود که نانو ذرات تجمع کرده و دچار کلوخگی شده اند. مقایسه قسمت های الف و ب شکل 2 نشان می دهد کلوخه شدن نانو ذرات در حضور 6 درصد وزنی عامل سازگار کننده (ب) بسیار کمتر از حالتی است که عامل سازگار کننده استفاده نشد است (الف).

3-2- استحکام کششی

پس از انجام آزمون مکانیکی کشش، نتایج حاصل از آن به کمک روش رویه پاسخ مورد بررسی قرار گرفتند. خروجی نرم افزار برای بررسی تاثیر جداگانه ی نانو ذرات سیلیکا، لاستیک نیتریل کربوکسیل شده و عامل سازگار کننده پلی پروپیلن مالئیکه بر استحکام کششی در شکل 3 نشان داده شده است. همانطور که از شکل 3 مشاهده می شود افزودن نانو ذرات سیلیکا به ماتریس پلیمری پلی پروپیلن ابتدا اندکی استحکام کششی آنرا افزایش می دهد و در ادامه این خاصیت مکانیکی را دچار کاهش می کند.

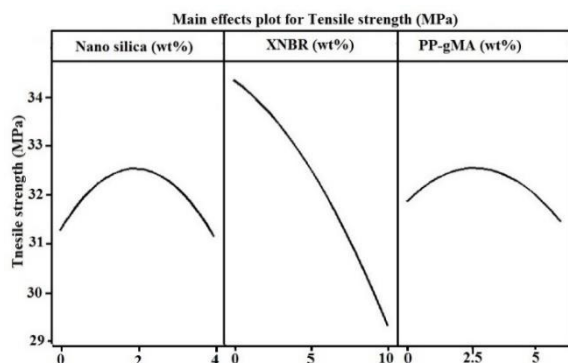


Fig.3. Main effect plot for tensile strength

شکل 3 تغییرات استحکام کششی در مقابل سه فاکتور موثر

جدول 2 آنالیز واریانس و ضرایب معادله رگرسیون برای استحکام کششی

Table 2 analysis variance and coefficient results for tensile strength.

Term	Coef	F	P
Constant	32.5333	445.15	0.000
Nano silica (X_1)	-0.0625	1.86	0.231
XNBR (X_2)	-2.5250	3030.00	0.000
PP-gMA (X_3)	-0.2125	21.46	0.006
Nano silica * Nano silica	-1.3292	387.51	0.000
XNBR * XNBR	-0.7042	108.76	0.000
PP-gMA * PP-gMA	-0.8792	169.54	0.000
Nano silica * XNBR	-0.7000	116.44	0.000
Nano silica * PP-gMA	1.0250	249.65	0.000
XNBR * PP-gMA	0.000	0.00	1.000
R-sq	Adj=99.65%	Pred=98.14%	

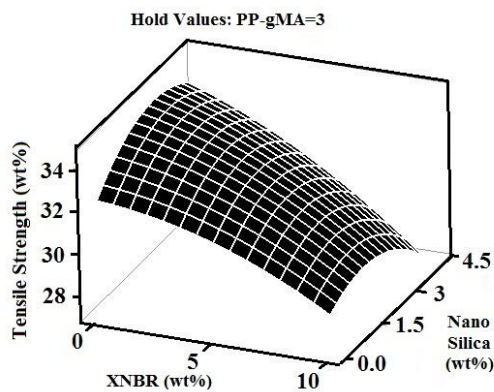


Fig.4. Surface plot for tensile strength versus nano silica and XNBR

شکل 4 تغییرات استحکام کششی در مقابل تغییر همزمان لاستیک نیتریل و نانو ذرات سیلیکا

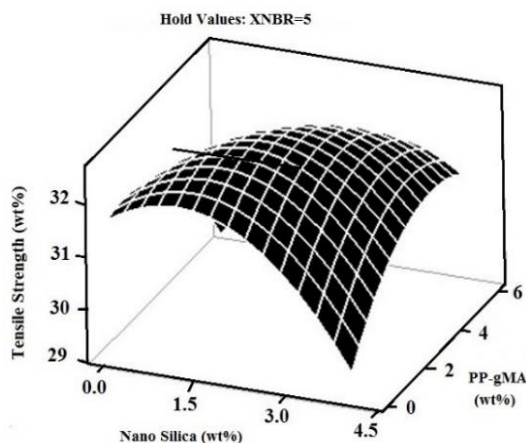


Fig. 5. Surface plot for tensile strength versus PP-gMA and nano silica

شکل 5 تغییرات استحکام کششی در مقابل تغییر همزمان پلی پروپیلن مالئیکه و نانو ذرات سیلیکا

$$\begin{aligned} \text{Tensile strength} = & 32.53 - 0.0625X_1 - 2.5250X_2 \\ & - 0.2125X_3 - 1.3292X_1^2 \\ & - 0.7042X_2^2 - 0.8792X_3^2 \\ & - 0.700X_1X_2 + 1.025X_1X_3 \end{aligned} \quad (3)$$

نتایج حاصل از تحقیق جاکوب و همکارانش نشان می دهد که افزودن نانو ذرات سیلیکا به پلی پروپیلن موجب افزایش استحکام کششی آن می شود. [20] به نظر می رسد افزودن نانو ذرات سیلیکا به میزان 2 درصد وزنی با یک پراکندگی مناسب بر هم کنش خوبی با زمینه پلیمری نشان داده و موجب افزایش استحکام کششی شده است [27,18] اما در ادامه افزایش مقدار این نانو ذرات در حالی که حضور لاستیک نیتریل کربوکسیل شده و عامل سازگار کننده پلی پروپیلن مالئیکه موجب تضعیف شدید (به خصوص لاستیک نیتریل کربوکسیل شده) استحکام کششی ترکیبات می شوند.

پس از انجام آزمون مکانیکی کشش، نتایج حاصل از آن به کمک روش رویه پاسخ مورد بررسی قرار گرفتند. جدول آنالیز واریانس و ضرایب معادله رگرسیون برای استحکام کششی در جدول 2 ارائه شده اند.

همانطور که از جدول 2 مشاهده می شود هر سه عامل اصلی لاستیک نیتریل کربوکسیل شده، نانو ذرات سیلیکا و عامل سازگار کننده پلی پروپیلن مالئیکه مقدار P پایینی دارند و بر استحکام کششی تاثیر دارند. البته در بین فاکتور های اصلی نانو ذرات سیلیکا مقدار P بالاتری دارد و این به معنی اثرگذاری کمتر بر استحکام کششی می باشد. همچنین مقادیر P برای هر هم کنش ها نشان می دهد که این مقدار برای nano silica * XNBR و nano silica * PP-gMA کمتر از 0.05 است و این بدین معنی است که بین فاکتور های مذکور در تاثیر بر استحکام کششی بر هم کنش وجود دارد. مقادیر مربوط به ستون کمیت احتمالی فیشر (F) از جدول 2 نشان می دهد که لاستیک نیتریل با مقدار 3030 بیشترین شدت اثرگذاری را بر استحکام کششی دارد.

شکل های 4 و 5 رویه های مربوط به نحوه ی بر هم کنش دو به دو فاکتور های موثر را نشان می دهد.

همانطور که از شکل های 4 و 5 مشاهده می شود با تغییر همزمان دو فاکتور اصلی رویه هایی حاصل شده است که می توان به کمک آنها نحوه ی تاثیر گذاری همزمان دو فاکتور بر استحکام کششی را بررسی کرد. به عنوان مثال از شکل چهار اینچنین مشاهده می شود که در نبود لاستیک نیتریل (صفر درصد وزنی) افزایش نانو ذرات اثر افزایشی بهتری بر استحکام کششی نشان می دهد. همچنین شکل 5 نشان می دهد که در نبود عامل سازگار کننده (صفر درصد وزنی) با افزایش مقدار نانو ذرات سیلیکا، استحکام کششی دچار کاهش می شود در صورتی که با افزایش تدریجی عامل سازگار کننده (از صفر تا 6 درصد وزنی) این اثر کاهشی از نانو ذرات به اثر افزایشی بر استحکام کششی تبدیل می شود. به وضوح مشخص است که حضور عامل سازگار کننده موجب پراکندگی مناسب و بدنبال آن بر هم کنش خوب با زمینه شده است.

در قسمت پایانی بررسی استحکام کششی به کمک ضرایب معادله رگرسیون در جدول 2 برای این خاصیت مکانیکی یک مدل بر حسب فاکتور ها و بر هم کنش های موثر در معادله (3) ارائه شده است.

برای نوشتن معادله ی رگرسیون مربوط به هر خاصیت کششی، فقط از ضریب فاکتورها و بر هم کنش هایی که مقدار P برای آنها کمتر از 0.05 باشد استفاده می شود. از معادله (3) می توان شدت تاثیر هر فاکتور یا بر هم کنش فاکتورها را بر استحکام کششی مشاهده کرد. همچنین اثر کاهشی یا افزایشی را می توان به کمک مثبت یا منفی بودن ضریب فاکتور مد نظر مشاهده کرد. به عنوان مثال در مدل ارائه شده برای استحکام کششی لاستیک نیتریل دارای ضریب -2.525 است. این عدد به این معنی است که لاستیک نیتریل با ضریب 2.525 استحکام کششی را دچار کاهش می کند.

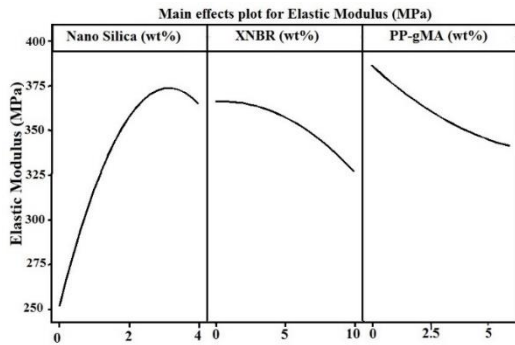


Fig. 6. Main effect plot for elastic modulus

شکل 6 تغییرات مدول الاستیک در مقابل سه فاکتور موثر

جدول 3 آنالیز واریانس و ضرایب معادله رگرسیون برای مدول الاستیک

Table 3 analysis variance and coefficient results for elastic modulus

Term	Coef	F	P
Constant	357.67	44.70	0.000
Nano silica (X_1)	56.75	207.47	0.000
XNBR (X_2)	-19.63	24.81	0.004
PP-gMA (X_3)	-22.63	32.98	0.002
Nano silica * Nano silica	-49.33	72.36	0.000
XNBR * XNBR	-11.08	3.65	0.114
PP-gMA * PP-gMA	6.42	1.22	0.319
Nano silica * XNBR	-22.25	15.95	0.010
Nano silica * PP-gMA	-7.75	1.93	0.223
XNBR * PP-gMA	36.00	41.74	0.001
R	Adj=96.56%	Pred=80.38%	

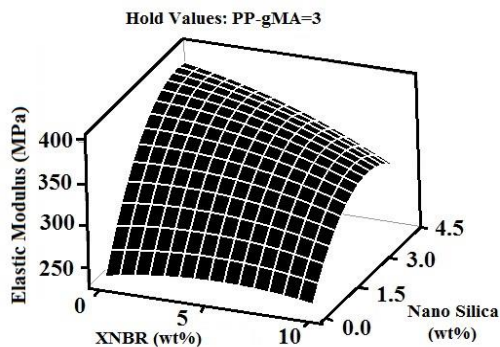


Fig. 7. Surface plot for elastic modulus versus nano silica and XNBR

شکل 7 تغییرات مدول الاستیک در مقابل تغییر همزمان لاستیک نیتریل و نانو ذرات

سیلیکا

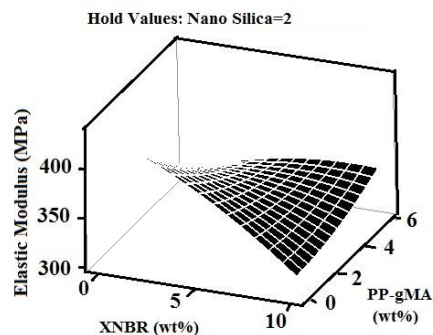


Fig. 8. Surface plot for elastic modulus versus PP-gMA and XNBR

شکل 8 تغییرات مدول الاستیک در مقابل تغییر همزمان لاستیک نیتریل و پلی

پروپیلن مالئیکه

مقادیر مربوط به R^2 در ردیف آخر جدول آنالیز واریانس و ضرایب رگرسیون ارائه شده است. مقادیر بالای $R^2(pred) = R^2(adj) = 95.65$ و 98.14 برای استحکام کششی نشان می دهند که این مدل توانایی پیش بینی بسیار خوبی دارد.

3-3- مدول الاستیک

خروجی نرم افزار برای بررسی تاثیر جداگانه ی نانو ذرات سیلیکا، لاستیک نیتریل کربوکسیل شده و عامل سازگار کننده پلی پروپیلن مالئیکه بر مدول الاستیک در شکل 6 نشان داده شده است.

همانطور که از شکل 6 مشاهده می شود افزودن نانو ذرات سیلیکا به ماتریس پلیمری پلی پروپیلن به صورت چشمگیری مدول الاستیک آنرا افزایش می دهد. این افزایش در مدول توسط نانو ذرات تا حدود 3 درصد وزنی قابل مشاهده می باشد. نانو ذرات سیلیکا دارای صلیبیت بسیار بالایی نسبت به زمینه پلیمری هستند و بدلیل پراکندگی نسبتا خوب توانسته اند مدول الاستیک را به خوبی افزایش دهند. این افزایش مدول با نتایج سایر تحقیقات در مورد اینکه حضور نانو ذرات سیلیکا مدول الاستیک پلیمر ها را افزایش می دهد همخوانی دارد. [11] در حالی که حضور لاستیک نیتریل کربوکسیل شده و عامل سازگار کننده بدلیل نرم بودن این دو فاکتور نسبت به پلی پروپیلن موجب کاهش مدول الاستیک ترکیبات شده اند. [28,23]

جدول آنالیز واریانس و ضرایب معادله رگرسیون برای مدول الاستیک در جدول 3 ارائه شده اند.

همانطور که از جدول 3 مشاهده می شود هر سه عامل اصلی لاستیک نیتریل کربوکسیل شده، نانو ذرات سیلیکا و عامل سازگار کننده مقدار P کمتر از 0.05 دارند و بر مدول الاستیک تاثیر بسزایی دارند. همچنین مقادیر P برای هر هم کنش ها نشان می دهد که این مقدار برای $nano\ silica * XNBR$ و $XNBR * PP-gMA$ کمتر از 0.05 است و این بدین معنی است که بین فاکتور های مذکور در تاثیر بر مدول الاستیک بر هم کنش وجود دارد. مقادیر مربوط به ستون کمیت احتمالی فیشر (F) از جدول 2 نشان می دهد که نانو ذرات سیلیکا با مقدار 207.47 بیشترین شدت اثر گذاری را بر مدول الاستیک دارند. شکل 7 و 8 رویه های مربوط به نحوه ی بر هم کنش دو به دو فاکتور های موثر را نشان می دهد.

رویه مربوط به مدول الاستیک در شکل 7 نشان می دهد که افزودن مقدار لاستیک نیتریل از 0 تا 15 درصد وزنی موجب می شود که اثر افزایشی نانو ذرات سیلیکا بر مدول الاستیک به یک اثر افزایشی و سپس کاهشی تبدیل شود. بنابراین می توان گفت که در نبود لاستیک نیتریل، نانو ذرات سیلیکا مدول الاستیک را به خوبی افزایش می دهند. همچنین از شکل 8 مشاهده می شود که هر چه مقدار عامل سازگار کننده بیشتر باشد نقش خود را به عنوان عامل سازگار کننده بهتر انجام داده و باعث برقراری یک سازگاری نسبتا مناسب بین لاستیک نیتریل و پلی پروپیلن زمینه شده و لاستیک نیتریل مدول الاستیک را اندکی افزایش داده است.

در قسمت پایانی بررسی مدول الاستیک به کمک ضرایب معادله رگرسیون در جدول 2 برای این خاصیت مکانیکی یک مدل بر حسب فاکتور ها و بر هم کنش های موثر در معادله (4) ارائه شده است.

$$\text{Elastic Modulus} = 357.67 + 56.75X_1 - 19.63X_2 - 22.63X_3 - 49.33X_1^2 - 22.25X_1X_2 + 36X_2X_3 \quad (4)$$

معادله (4) مدل رگرسیون مربوط به مدول الاستیک را بر حسب فاکتور

ها و بر هم کنش های موثر نشان می دهد.

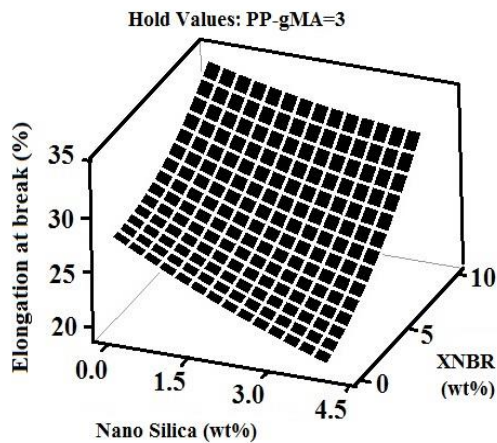


Fig. 10. Surface plot for elongation at break versus nano silica and XNBR

شکل 10 تغییرات ازدیاد طول تا شکست در مقابل تغییر همزمان لاستیک نیتریل و نانو ذرات سیلیکا

همانطور که از جدول 4 مشاهده می شود هر سه عامل اصلی لاستیک نیتریل کربوکسیل شده، نانو ذرات سیلیکا و عامل سازگار کننده مقدار P پایینی دارند و بر ازدیاد طول تا شکست تاثیر بسزایی دارند. همچنین مقادیر P برای هر هم کنش ها نشان می دهد که این مقدار برای nano silica * XNBR کمتر از 0.05 است و این بدین معنی است که بین فاکتورهای مذکور در تاثیر بر ازدیاد طول تا شکست بر هم کنش وجود دارد. مقادیر مربوط به ستون کمیت احتمالی فیشر (F) از جدول 2 نشان می دهد که لاستیک نیتریل با مقدار 170.53 بیشترین شدت اثرگذاری را بر ازدیاد طول تا شکست دارد.

شکل 10 رویه مربوط به نحوه ی بر هم کنش دو به دو فاکتورهای موثر را نشان می دهد.

شکل 10 نشان می دهد که تغییر دادن همزمان نانو ذرات سیلیکا و لاستیک نیتریل بر تغییرات ازدیاد طول تا شکست موثر است به گونه ای که در نبود لاستیک نیتریل (صفر درصد وزنی) افزودن نانو ذرات سیلیکا موجب کاهش ازدیاد طول تا شکست ترکیبات می شود در حالی که هر چه میزان لاستیک نیتریل را افزایش پیدا می کند تاثیر نانو ذرات سیلیکا از یک اثر کاهشی به سمت یک حالت خنثی (بی اثر) بر ازدیاد طول تا شکست میل می کند. دلیل این تغییر این است حضور مقادیر زیاد لاستیک نیتریل ازدیاد طول تا شکست ترکیبات را به حد زیادی تحت تاثیر خود قرار می دهد و در واقع اثر حضور نانو ذرات را تحت الشعاع خود قرار می دهد.

در قسمت پایانی بررسی ازدیاد طول تا شکست به کمک ضرایب معادله رگرسیون در جدول 4 برای این خاصیت مکانیکی یک مدل بر حسب فاکتورها و بر هم کنش های موثر در معادله (5) ارائه شده است.

$$\begin{aligned} \text{Elongation at break} \\ = 26 - 2.875X_1 + 4.5X_2 \\ - 0.875X_3 + 1.75X_2^2 + 1.25X_1X_2 \end{aligned} \quad (5)$$

معادله (5) مدل رگرسیون مربوط به مدل ازدیاد طول تا شکست را بر حسب فاکتورها و بر هم کنش های موثر نشان می دهد.

مقادیر مربوط به R^2 در ردیف آخر جدول آنالیز واریانس و ضرایب رگرسیون ارائه شده است. مقادیر بالای $R^2(pred) = 80.51$ و $R^2(adj) = 94.84$ برای ازدیاد طول تا شکست نشان می دهند که این مدل توانایی پیش بینی بسیار خوبی دارد.

مقادیر مربوط به R^2 در ردیف آخر جدول آنالیز واریانس و ضرایب رگرسیون ارائه شده است. مقادیر بالای $R^2(pred) = 80.38$ و $R^2(adj) = 96.56$ برای مدل توانایی پیش بینی بسیار خوبی دارد.

3-4- ازدیاد طول تا شکست

خروجی نرم افزار برای بررسی تاثیر جداگانه ی نانو ذرات سیلیکا، لاستیک نیتریل کربوکسیل شده و عامل سازگار کننده پلی پروپیلن مالئیکه بر ازدیاد طول تا شکست در شکل 9 نشان داده شده است.

همانطور که از شکل 9 مشاهده می شود با افزودن نانو ذرات سیلیکا و عامل سازگار کننده پلی پروپیلن مالئیکه ازدیاد طول تا شکست ترکیبات دچار کاهش می شود. از طرف دیگر حضور مقادیر مختلفی از لاستیک نیتریل کربوکسیل شده در ماتریس پلیمری پلی پروپیلن به صورت چشمگیری ازدیاد طول تا شکست را افزایش می دهد. لاستیک نیتریل در مقایسه با پلی پروپیلن زمینه نرم تر و چقرمه تر است به همین دلیل افزودن مقادیر این لاستیک ازدیاد طول تا شکست را به خوبی افزایش داده است.

جدول آنالیز واریانس و ضرایب معادله رگرسیون برای استحکام کششی در جدول 4 ارائه شده اند.

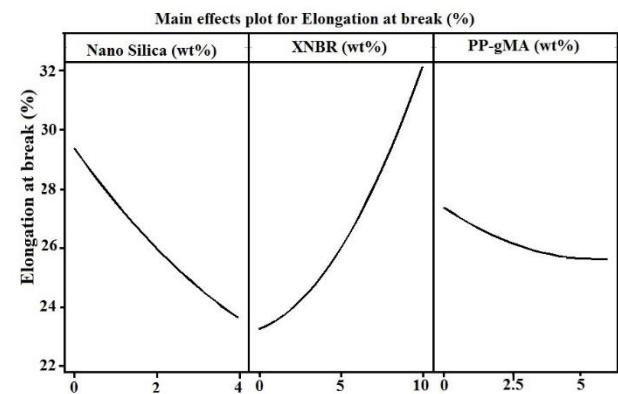


Fig. 9. Main effect plot for elongation at break.

شکل 9 تغییرات ازدیاد طول تا شکست در مقابل سه فاکتور موثر

جدول 4 آنالیز واریانس و ضرایب معادله رگرسیون برای ازدیاد طول تا شکست.

Table 4 analysis variance and coefficient results for elongation at break.

Term	Coef	F	P
Constant	26.000	29.59	0.001
Nano silica (X_1)	-2.875	69.61	0.000
XNBR (X_2)	4.500	170.53	0.000
PP-gMA (X_3)	-0.875	6.45	0.052
Nano silica * Nano silica	0.500	0.97	0.370
XNBR * XNBR	1.750	11.90	0.018
PP-gMA * PP-gMA	0.500	0.97	0.370
Nano silica * XNBR	1.250	6.58	0.050
Nano silica * PP-gMA	0.000	0.000	1.000
XNBR * PP-gMA	-0.250	0.26	0.630
R	Adj=98.84%		Pred=80.51%

4- نتایج

در این تحقیق، خواص کششی نانوکامپوزیت‌هایی شامل ماتریسی از دو فاز پلیمری پلی‌پروپیلن و لاستیک نیتریل کربوکسیل شده، تقویت شده با نانو ذرات سیلیکا بررسی شده است. نتایج نشان داد:

- 1- افزودن نانو ذرات سیلیکا به ترکیبات مدول الاستیک را حدود 45 درصد افزایش می دهد در حالی که ازدیاد طول تا شکست را به میزان 14 درصد کاهش می دهد.
- 2- حضور لاستیک نیتریل کربوکسیل شده باعث افزایش 39 درصدی ازدیاد طول تا شکست و کاهش 17 درصدی استحکام کششی شده است.
- 3- عامل سازگار کننده پلی پروپیلن مالئیکه به مقدار بسیار کمی (حدود 4 درصد) استحکام کششی را افزایش داده مدول الاستیک و ازدیاد طول تا شکست (حدود 10 درصد) را نیز به مقدار کمی کاهش می دهد.
- 4- بررسی برهم کنش دو به دوی فاکتورها نشان داد که برای هر سه خاصیت استحکام کششی، مدول الاستیک و ازدیاد طول تا شکست، نانو ذرات سیلیکا و لاستیک نیتریل دارای بر هم کنش بوده و بر اثر گذاری همدیگر موثر بوده اند.
- 5- برای هر خاصیت کششی یک مدل رگرسیون ارائه شده است. مقادیر بالای R^2 برای هر سه خاصیت کششی نشان می دهد که مدل های ارائه شده توانایی پیش بینی خوبی را دارا هستند.

5- مراجع

- [1] Selvakumar, V., Palanikumar, K., Palanivelu, K., "Studies of mechanical characterization of Polypropylene/Na+MMT nanocomposites," *Journal of Minerals & Materials characterization & Engineering*, Vol.9, No.8, 2010, pp.671-681.
- [2] Bikiaris, D., "Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites," *Materials*, Vol. 3, No. 4, 2010, pp. 2884-2946.
- [3] Wang, Y., Zou, H., Fu, Q., Zhang, G., Shen, K., Thomann R., "Shear-induced morphological change in PP/LLDPEblend," *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 23, 2002, pp. 749-752.
- [4] Huerta-Martínez, B.M., Ramirez-Vargas, E., Medellín-Rodrequez, F.J., Garcia, R.C., "Compatibility mechanisms between EVA and complex impact heterophasic PP-EPx copolymers as a function of EP content," *European Polymer Journal*, Vol. 41, 2005, pp. 519-525.
- [5] González, J., Albano, C., Ichazo, M., Diaz, B., "Effects of coupling agents on mechanical and morphological behavior of the PP/HDPE blend with two different CaCO₃," *European Polymer Journal*, Vol. 38, 2002, pp. 2465-2475.
- [6] Kargarzadeh, H., Ahmad, I., "Mechanical Properties of Epoxy-Rubber Blends," *Handbook of epoxy blends*, 2016, pp. 1-36.
- [7] Bagheri, R., Marouf, B., "Rubber-toughened Epoxies: A Critical Review," *Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews*, Vol. 49, 2009, pp. 201-225.
- [8] Yang, H., Zhang, Q., Guo, M., Wang, C., Du, R., Fu, Q., "Study on the phase structures and toughening mechanism in PP/EPDM/SiO₂ ternary composites," *Polymer*, Vol. 47, 2006, pp. 2106-2115.
- [9] Ashenai Ghasemi, F., Ghasemi, I., Daneshpayeh, S., "A study on effect of titanium dioxide nanoparticles on the elastic modulus, impact and tensile strengths of polypropylene/linear low density polyethylene (PP/LLDPE) blends," *Journal of science and technology of composites*, Vol. 4, 2018, pp. 386-390
- [10] Ashenai Ghasemi, F., eslami farsani, M., "Effect of nano-CaCO₃ on dynamic mechanical properties of Polypropylene," *Modares mechanical engineering*, Vol. 13, 2013, pp. 1-10
- [11] Jumahat, A., Soutis, C., "Tensile Properties of Nanosilica/Epoxy Nanocomposites," *Procedia Engineering*, Vol. 41, 2012, pp.1634-1640.
- [12] Mohsenzadeh, R., Shelesh-Nezhad, K., "Experimental studies on the durability of PA6-PP-CaCO₃ nanocomposite gears," *Journal of science and technology of composites*, Vol. 3, 2016, pp. 147-156.
- [13] Kumar, K., Ghosh, P. K., "Improving Mechanical and Thermal Properties of TiO₂-Epoxy Nanocomposite," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 97, 2016, pp. 353-360.
- [14] Eslami-Farsani, R., Shahrazi-Farahani, A., Khosravi, H., Zamani, M.R., "A study on the flexural response of grid composites containing multi-walled carbon nanotubes," *Journal of science and technology of composites*, Vol. 71, 2017, pp. 101-108.
- [15] Haghbin, A., Liaghat, G., Arabi, A., Pol, M., "Improving shear strength in nanocomposites through electrophoretic deposition of carbon nanotubes," *Modares mechanical engineering*, Vol. 17, 2017, pp. 462-472.
- [16] Ying, Z., Xianggao, L., "Highly Exfoliated Epoxy/clay Nanocomposites: Mechanism of Exfoliation and Thermal/mechanical Properties," *Composite Structures*, Vol. 132, 2015, pp. 44-49.
- [17] Garcia, M., Vilet, G.V., Jain, S., "Polypropylene/SiO₂nanocomposites with improved mechanical properties," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, Vol. 6, 2004, pp. 169-175.
- [18] Daneshpayeh, S., Tarighat, A., Ashenai Ghasemi, F. and Bagheri, M.S., "A fuzzy logic model for prediction of tensile properties of epoxy/glass fiber/silica nanocomposites," *Journal of Elastomers and Plastics*, 2017, DOI: 10.1177/0095244317733768.
- [19] Mirzapour A, Asadollahi, M H, Baghshaei, S, Akbari, M., "Effect of nanosilica on the microstructure, thermal properties and bending strength of nanosilica modified carbon fiber/phenolic nanocomposite," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 63, 2014, pp. 159-167.
- [20] Jacob, S., Suma, K K, Mendez, J. M., George, K. E., "Reinforcing effect of nanosilica on polypropylene-nylon fiber composite," *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 168, 2010, pp. 245-249.
- [21] Ashenai Ghasemi, F., Daneshpayeh, S., Ghasemi, I., Ayaz, M., "An investigation on the Young's modulus and impact strength of nanocomposites based on polypropylene/linear low-density polyethylene/titanium dioxide (PP/LLDPE/ TiO₂) using response surface methodology," *Polym Bull*, Vol. 73, 2016, pp. 1741-1760.
- [22] Zare, Y., Garmabi, H., Sharif, F., "Optimization of Mechanical Properties of PP/Nanoclay/ CaCO₃ Ternary Nanocomposite Using Response Surface Methodology," *Journal of applied polymer science*, Vol. 122, 2011, pp. 3188-3200.
- [23] Daneshpayeh, S., Ashenai Ghasemi, F., Ghasemi, I., "Mechanical Properties of Nanocomposites Based on Polypropylene-linear Low Density Polyethylene-titanium Dioxide Nano Particles by Response Surface Methodology," *Journal of Tabriz mechanical engineering*, Vol. 77, 2017, pp. 903-101.
- [24] Montgomery, DC., "Design and analysis of experiments," New York, John Wiley, 2001.
- [25] Ershad-Langroudi, A., Akkaf, M.H., "Improvement in the mechanical properties of polyester nanocomposite with nanosilica prepared by sol-gel method," *Journal of science and technology of composites*, Vol. 3, 2017, pp. 419-428.
- [26] Pustak, A., Denac, M., Leskovac, M., Svab, I., Musil, V., Smit I., "Polypropylene/silica micro-and nanocomposites modified with poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene)," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 132, 2015, pp. 1-12.
- [27] Nitta, H., Shin, Y.W., Hashiguchi, H., Tanimoto, S., Terano, M., "Morphology and mechanical properties in the binary blends of isotactic polypropylene and novel propylene-co-olefin random copolymers with isotactic propylene sequence Ethylene-propylene copolymers," *Polymer*, Vol. 46, 2005, pp. 965-975.
- [28] Altan, M., Yildirim, H., "Mechanical and Morphological properties of Polypropylene and High density polyethylene matrix composites reinforced with surface modified nano sized TiO₂ particles," *World Academy of science, Engineering and Technology*, Vol. 70, 2010, pp. 289.