



مدلسازی و بررسی تجربی اثر نانوذرات کاربید سیلیسیم (SiC) بر خواص مکانیکی و ریزساختار ترکیب ترموپلاستیک الاستومر بر پایه PP/SBR

محسن حاجی بیگی¹، عباس رهی^{2*}، محمدرضا نخعی³، قاسم نادری⁴

1- فارغ التحصیل دکترا، دانشکده مهندسی مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

2- دانشیار، دانشکده مهندسی مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

3- استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

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

* تهران، صندوق پستی 16846-53571، a_rahi@sbu.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله:

دریافت:

پذیرش:

کلیدواژگان

نانوکامپوزیت‌های PP/SBR/SiC

روش RSM

طرح CCD

بهینه‌سازی خواص مکانیکی،

تحلیل DMTA

در این مقاله، اثر نانوذرات کاربید سیلیسیم بر خواص مکانیکی ترموپلاستیک الاستومر بر پایه پلی‌پروپیلن و لاستیک استایرن بوتادین به روش سطح پاسخ بررسی شده است. جهت ساخت همه ترکیبات از مخلوط‌کن داخلی و روش مخلوط ذوبی استفاده شده است. طرح مرکب مرکزی به‌عنوان یکی از بهترین روش‌های طراحی آزمایش‌ها، جهت مشخص‌شدن میزان اثر مقادیر مختلف لاستیک و نانوذرات SiC به‌عنوان متغیر ورودی استفاده شده است. محدوده متغیرهای لاستیک و نانوذرات، به ترتیب، در بازه (5 تا 25) و (0 تا 6) درصد وزنی، در پنج سطح در نظر گرفته شده است. مدل‌های پیش‌بینی، برای محاسبه توابع مطلوبیت بکار گرفته شده است. خواص مکانیکی ترکیبات منتخب به‌همراه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی از ریزساختار آنها به‌طور مقایسه‌ای ارزیابی شده است. طبق نتایج به‌دست‌آمده، مشخص است که مقدار نانوذرات SiC، دارای نقش اصلی در خواص مکانیکی و ریزساختار ترکیبات نانوکامپوزیت است. همچنین، مقادیر بهینه متغیرهای لاستیک و نانوذرات، به ترتیب، 17.5 و 0.9 درصد وزنی محاسبه شده است. بعلاوه، براساس نتایج تحلیل دینامیکی، مکانیکی و حرارتی، ترکیب R15N3، در محدوده دمایی 15 °C تا 30 °C (یعنی، دمای محیط)، دارای بالاترین ضریب میرایی در بین همه ترکیبات است و بعد از آن، ترکیب R25N3 در جایگاه دوم قرار دارد.

Modeling and experimental investigation of the effect of silicon carbide (SiC) nanoparticles on the mechanical and microstructural properties of thermoplastic elastomer based on PP/SBR

Mohsen Hajibeigi¹, Abbas Rahi^{1*}, Mohammad Reza Nakhaei¹, Ghasem Naderi²

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

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

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

Keywords

PP/SBR/SiC nanocomposite,
RSM method,
CCD approach,
Mechanical properties optimization,
DMTA analysis

Abstract

In this paper, the effect of silicon carbide nanoparticles on mechanical properties of thermoplastic elastomer based on polypropylene and styrene-butadiene rubber using the response surface methodology was investigated. Internal mixer with melt blending method was used to produce all compounds. Central composite design as a one of the best design of experiments methods was used to quantify the effect of different amounts of rubber and SiC nanoparticles as input variables. Five levels were selected for the range of the variables as follows: rubber (5-25 wt%), and SiC nanoparticles (0-6 wt%). Prediction models were used to compute the desirability functions. The mechanical properties of selected compounds along with scanning electron microscopy images of their microstructure were analyzed comparatively. According to attained results, it was found that the SiC content had the main role in mechanical properties and morphology of the nanocomposite. Also, optimal contents of variables were computed to be 17.5 and 0.9 wt% for rubber and SiC nanoparticles, respectively. Moreover, according to dynamical, mechanical and thermal analysis results, the R15N3 compound, has the highest damping ratio between all compounds in the temperature range of -15 to 30 °C (i.e., room temperature) and the R25N3 compound is in second order after that.

1- مقدمه

در سالیان اخیر، کاربرد مواد پلیمری بر پایه ترموپلاستیک‌ها با ویژگی‌های ممتازی نظیر سهولت تولید، قابلیت بازیافت و نسبت استحکام به وزن و مقاومت شیمیایی بالا در مقایسه با بسیاری از مواد متداول صنعتی، در صنایع گوناگون به سرعت در حال گسترش است [1]. از طرف دیگر، ورود تکنولوژی‌های جدید در صنایع پیشرفته، نیازمند بکارگیری موادی با قابلیت‌های خاص است که گستره پلیمرهای رایج جوابگوی آن نیست. لذا، استفاده از نانوذرات معدنی در ترکیبات گوناگون پلیمری به منظور رفع نواقص و بهبود خواص مکانیکی آنها، به عنوان یکی از روش‌های متداول رونق گرفته است. در این خصوص، دانشمندان محقق در زمینه تولید و بررسی مواد پیشرفته، توانسته‌اند که به کمک تقویت‌کننده‌های گوناگون از جمله ذرات سیلیکاتی در ابعاد نانومتری، خواص مکانیکی و ریزساختار ترکیبات پلیمری را به طور قابل توجهی بهبود دهند [2]. فروغ فرد و همکاران نشان دادند که با ورود نانوذرات خاک رس به ماتریس پلی پروپیلن¹، هر دو خواص استحکام کششی (TS)² و مدول کششی (TM)³ روند صعودی دارند اما، پارامترهای استحکام ضربه (IS)⁴ و درصد افزایش طول در شکست (EB)⁵ کاهش می‌یابند [3]. از طرف دیگر، ذرات معدنی و ترکیبات پلیمری ناسازگارند، به طوری که ذرات معدنی آب دوست و پلیمرها آب گریز هستند. همچنین، ذرات معدنی به دلیل نسبت مساحت سطحی به حجم خیلی بالا، تمایل به کلوخه شدن در ترکیبات پلیمری دارند که با این ویژگی، کاربرد مقادیر بالای این ذرات مؤثر و کارآمد نیست. لذا ترکیب ذرات معدنی و پلیمرها به تنهایی قادر به رفع مشکلات پلیمرها نیست.

PP به عنوان یکی از ترموپلاستیک‌های تجاری مهم، کاربردهای روزافزونی در بسیاری از شاخه‌های صنعتی دارد. این پلیمر به واسطه ویژگی‌های رضایت بخش، نظیر هزینه تمام شده پایین، فرآیندپذیری آسان و عمده خواص مکانیکی متعادل قابل قبول، جایگزین مناسبی برای مواد متداول صنعتی در روش‌های پیشرفته تولید است. پیش‌بینی می‌شود که این پلیمر در آینده نزدیک به طور گسترده‌ای در تولید قطعات صنایع برق و الکترونیک و خودرو استفاده شود. با این وجود، PP با داشتن درجه حرارت انتقال شیشه‌ای (T_g) نسبتاً بالا، رفتاری نیمه شکننده و IS نسبتاً پایین در دمای محیط به نمایش می‌گذارد [4]. از روش‌های مؤثر، متداول و آسان جهت بهبود شکل‌پذیری PP که به طور گسترده‌ای در صنعت نیز قابل اجراست، مخلوط کردن PP با پلیمرهای لاستیکی به روش مخلوط ذوبی است [5]. ترموپلاستیک الاستومر (TPE) به عنوان محصول مخلوط یک ترموپلاستیک و یک لاستیک از خواص جذاب لاستیک‌ها در دمای اتاق و قابلیت بازیافت و فرآیندپذیری ترموپلاستیک‌ها در دماهای بالا برخوردار است [6]. گرچه، با ورود و افزایش لاستیک در ساختار PP و ایجاد ترکیب TPE به روش مخلوط ذوبی، مقاومت به ضربه به تدریج بهبود می‌یابد، اما خواص استحکامی و سفتی ماتریس PP دارای روند کاهشی است. لذا، به کمک درصد وزنی کمی از ذرات تقویت‌کننده، به طور ویژه نانوذرات معدنی، استحکام و سفتی ترکیبات TPE نیز قابل بهبود است. جانگ در 1985 نشان داد که با ورود ذرات لاستیک استایرن بوتادین⁶ به ماتریس PP، استحکام ضربه چارپی ترکیبات TPE نسبت به PP افزایش می‌یابد [7]. همچنین، هریستو و همکاران اثر اضافه شدن لاستیک SBR و سازگارکننده انیدرید مالئیک بر ماتریس PP را بررسی نمودند. آنها نشان دادند که با اضافه شدن این

ترکیبات به PP، خواص مکانیکی مدول کششی، تنش تسلیم و کرنش در تسلیم و شکست کاهش می‌یابد، اما خواص چقرمگی و شکل‌پذیری ماتریس ترموپلاستیک دارای روند صعودی است [8]. SBR، یک لاستیک مصنوعی پرکاربرد با خواص پیری، سایشی و مقاومت به خستگی (شروع ترک) عالی و یکی از بهترین مواد پلیمری است که در ترکیب با PP سبب بهبود خواص شکست و چقرمگی آن در دمای محیط می‌شود. به طوری که در مطالب فوق‌الذکر اشاره گردید، جهت بهبود همزمان چقرمگی شکست و خواص مکانیکی ماتریس PP، از ترکیب همزمان لاستیک و نانوذرات تقویت‌کننده در مخلوط با PP استفاده می‌شود. در مطالعه انجام شده توسط لیائو و تی جانگ در رابطه با اثر همزمان لاستیک SEBS و نانوذرات SiC بر ماتریس PP، نشان داده شده است که خواص مکانیکی و استحکام ضربه PP به طور همزمان قابل بهبود است [9]. SiC، یکی از بهترین تقویت‌کننده‌های معدنی است و دارای خواص مکانیکی و فیزیکی بی نظیر شامل TS و TM خیلی بالا و سختی و هدایت حرارتی عالی به همراه مقاومت سایشی خوب است. نانوذرات SiC، به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا، خواص فوق‌الذکر را با شدت بیشتر و در کمترین مقدار ممکن به ترکیبات پلیمری منتقل می‌کند.

تاکنون، فقط چند کار تحقیقاتی در رابطه با بررسی اثر لاستیک SBR و نانوذرات SiC به طور همزمان و هم‌افزا یا به طور مجزا بر ماتریس PP انجام شده است. وی‌ژو وانگ و لیو [5] در سال 2008، روی اثر اضافه شدن همزمان مقادیر وزنی مختلف نانوذرات SBR و SiO₂ به ماتریس PP که به روش مخلوط ذوبی با یکدیگر ترکیب شده‌اند، مطالعه کرده‌اند. از نتایج ارائه شده توسط آنها، قابل مشاهده است که با افزایش هر دو متغیر نانوذرات SBR و SiO₂ در ماتریس PP، هر دو پارامتر TS و IS در ترکیبات، به طور همزمان افزایش می‌یابند. مقادیر بیشینه هر دو پارامتر TS و IS در مطالعه آنها، به طور تقریبی در مقادیر میانی متغیرهای ورودی (نانوذرات SBR و SiO₂) مشاهده می‌شود. همچنین، ژانگ‌جان وانگ و همکاران [10] در سال 2019، روی اثر همزمان و هم‌افزای اضافه شدن لاستیک SBR و نانو صفحات اکسید گرافن (GO) به PP که به روش مخلوط ذوبی ترکیب می‌شوند، مطالعه کرده‌اند. آنها در ابتدا، با اضافه شدن مقادیر مختلف SBR به ماتریس PP، مقدار بهینه SBR را با توجه به مقدار بیشینه TS در ترکیبات PP/SBR به دست آوردند. سپس، در ازای اضافه شدن مقادیر مختلف نانوذرات GO به ترکیبی از PP/SBR که مقدار درصد وزنی SBR در آن ثابت است، تعیین مقدار بهینه GO با توجه به مقدار بیشینه پارامترهای TS، IS و EB در ترکیبات نانوکامپوزیت PP/SBR/GO امکان پذیر می‌شود. در هر دو تحقیق فوق‌الذکر، جهت تعیین مقادیر بهینه متغیرهای ورودی لاستیک و نانوذرات تقویت‌کننده، از روش‌های تجربی، براساس یک الگوی محاسباتی تخمینی استفاده شده است و طرح دقیق و قابل اطمینانی ارائه نشده است. روش استفاده شده توسط وانگ و لیو [5] که در بالا معرفی گردید، صرفاً از ابزار بردار متعامد⁷ که در روش تاگوچی⁸ نیز استفاده می‌شود، فقط جهت تعیین ماتریس طراحی (یعنی، حداقل ترکیبات نانوکامپوزیتی مورد نیاز) و با کمترین محاسبات کامپیوتری بهره برده است. در تحقیق آنها، تعیین سطوح بهینه متغیرهای ورودی، از مقایسه خواص مکانیکی ترکیبات محدود، به طور دقیق امکان پذیر نیست. همچنین، در روش استفاده شده توسط وانگ و همکاران [10] که در بالا معرفی گردید، از محاسبات

⁵ elongation at break⁶ SBR⁷ Orthogonal array⁸ Taguchi¹ PP² tensile strength³ tensile modulus⁴ impact strength

جدول 1 مشخصات مواد اولیه

Table 1 Characterization of raw materials

مواد	مشخصات
PP	چگالی
	0.9 g/cm ³
	شاخص جریان مذاب ^(*)
SBR	دمای ذوب
	160-165 °C
	چگالی
نانوذرات SiC	درصد وزنی استایرن
	23.5%
	ویسکوزیته ترکیبی
SiC	چگالی
	3.216 g/cm ³
	سختی
SiC	رنج ابعادی
	9 Mohs
	45-65 nm

(*) این شاخص در 2.16 Kg و 230 °C اندازه گیری شده است.

جدول 2 ماتریس طراحی آزمایش‌ها

Table 2 Experimental design matrix

#	SBR (wt%) ^(*)	SiC (wt%) ^(*)	کد نمونه
1	5	3	R5N3
2	10	1.5	R10N1.5
3	10	4.5	R10N4.5
4	15	0	R15
5	15	3	R15N3
6	15	3	R15N3
7	15	3	R15N3
8	15	6	R15N6
9	20	1.5	R20N1.5
10	20	4.5	R20N4.5
11	25	3	R25N3

(*) wt% یعنی، درصد وزنی مقادیر لاستیک و نانوذرات در ترکیبات.

مقادیر نانوذرات SiC قابل اضافه شدن به ترکیب PP/SBR، تا 6 درصد و در پنج سطح یعنی، مقادیر 0، 1.5، 3، 4.5 و 6 درصد در نظر گرفته شده است. بر طبق طراحی آزمایش CCD، 11 آزمایش که شامل سه بار تکرار نقطه مرکزی است در جدول 2 ارائه شده است.

ANOVA روشی آماری است که توسط آن، نتایج مهمی براساس آنالیز داده‌های آزمایشگاهی قابل دستیابی است. مجموع مربعات، داده‌ای جهت تخمین نسبت واریانس فیشر⁵ (F-value) است. شاخص F-value اندازه واریانس داده‌ها نسبت به مقدار میانگین است. P-value، با کمترین سطح اهمیتی که به رد فرضیه صفر می‌انجامد، تعریف می‌شود. اگر شاخص P-value متغیری، کمتر از 0.05 باشد، مهم بودن اثر آن متغیر، از نظر آماری تأیید و مشخص می‌شود. مدل چندجمله‌ای جهت ایجاد رابطه‌ای بین متغیرهای مستقل ورودی (X) و هریک از پاسخ‌های خروجی (Y) در نظر گرفته می‌شود. در نتایج تحلیل ANOVA از ضریب تعیین⁶ یا ضریب تشخیص رگرسیون⁷ که با شاخص R² مشخص می‌شود، جهت کنترل دقت مدل استفاده می‌شود. به‌ازای مقادیر R² بیشتر از 0.8، دقت مدل یا معادله چندجمله‌ای رگرسیون که به داده‌های واقعی تقریب زده شده است، با احتمال بالا، قابل قبول و خیلی خوب است. شاخص R² نزدیک به 100%، مشخص می‌کند که مدل به‌دست آمده معتبر است و درصد خیلی بالایی از تغییرات متغیرهای ورودی توسط پاسخ خروجی توضیح داده می‌شود. Adjusted R² یا ضریب تعیین تعدیل شده، شاخصی برای مقایسه قابلیت توضیح مدل‌ها در تعداد متغیرهای ورودی متفاوت

دستی طرح یک فاکتور در هر مرحله¹، که در آن، سایر متغیرهای مستقل، ثابت در نظر گرفته شده (و اثر متقابل متغیرها روی یکدیگر در نظر گرفته نشده)، استفاده شده است. لذا، در این روش، ترکیب بهینه‌ای از متغیرهای ورودی جهت پیش‌بینی بهترین خواص مکانیکی به‌درستی قابل تشخیص نیست. جهت رفع نواقص طرح‌های استفاده شده مذکور، تکنیک‌های کامپیوتری DOE، با حضور همه متغیرها (full factorial) و تغییر سطوح آنها به‌طور همزمان و در نظر گرفتن اثر متقابل همه متغیرها روی یکدیگر استفاده می‌شود. طرح مرکب مرکزی² به‌عنوان یک زیرمجموعه از روش سطح پاسخ³، یکی از تکنیک‌های DOE است که به کمک محاسبات آماری کامپیوتری آنالیز واریانس (ANOVA) توسط نرم‌افزارهای تخصصی طراحی آزمایش‌ها قابل اجراست. در طرح CCD تعداد آزمایش‌های مورد نیاز برای تعیین سطوح بهینه متغیرهای ورودی نسبت به روش‌های full factorial به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد، درحالی‌که اطلاعات یکسانی در مقایسه با آنها تهیه می‌شود. طرح CCD به کمک آنالیز ANOVA و نمودارهای گرافیکی، تعیین سطح بهینه هریک از متغیرهای ورودی به‌طور مجزا یا همزمان با متغیرهای دیگر را به‌سهولت و به‌دقت برای کاربر فراهم می‌کند.

در این کار تحقیقاتی، اثر هم‌افزای لاستیک SBR و نانوذرات SiC بر خواص مکانیکی ماتریس PP با ساخت نانوکامپوزیت‌هایی که با روش مخلوط ذوبی تولید می‌شوند، مطالعه شده است. طرح CCD در نرم‌افزار تخصصی طراحی آزمایش‌ها به کمک محاسبات آنالیز ANOVA، جهت اجرای پروسه مدل‌سازی و بررسی اثر متغیرهای ورودی بر خواص مکانیکی ترکیبات تولیدی به‌کار گرفته می‌شود. همچنین، مدل‌ها و نمودارهای گرافیکی تهیه شده در این نرم‌افزار به‌همراه محاسبات توابع مطلوبیت⁴، جهت تعیین سطوح بهینه متغیرهای ورودی در بیشینه پارامترهای خروجی EB، TM و IS، به‌طور مجزا و همزمان و با دقت بالا قابل استفاده است. در ادامه، در ترکیبات منتخبی از نانوکامپوزیت‌های تولیدی، نتایج خواص مکانیکی به کمک تصاویر ریزساختاری از ترکیبات تولیدی، بررسی شده و رفتار میرایی این ترکیبات به‌طور کامل ارزیابی، تشریح و مقایسه می‌شود.

2- کار تجربی

2-1- مواد اولیه

در این پژوهش جهت ساخت ترکیب دوگانه PP/SBR و نانوکامپوزیت‌های سه‌گانه PP/SBR/SiC از پلی‌پروپیلن با نام تجاری ZH500M ساخت شرکت نوید زرشمی ایران، لاستیک SBR با گرید 1502 ساخت شرکت پتروشیمی بندرامام ایران و نانوذرات SiC با ساختار مکعبی (بتا) و درجه خلوص بالای 99 % ساخت شرکت تحقیقات نانومواد ایالات متحده آمریکا با اطلاعات تکمیلی ارائه شده در جدول 1 استفاده شده است.

2-2- طراحی آزمایش‌ها و ملاحظات آماری

آزمایش‌ها بر اساس طرح مرکب مرکزی در روش RSM طراحی شده است. از نرم‌افزار تخصصی Design Expert-12[®] جهت تهیه ماتریس طراحی ترکیبات و بررسی داده‌های آزمایشگاهی استفاده می‌شود. در تهیه ماتریس طراحی، محدوده مقادیر لاستیک SBR، از 5 تا 25 درصد و با 5 سطح تغییرات شامل مقادیر 5، 10، 15، 20 و 25 درصد در نظر گرفته شده است. بعلاوه، محدوده

⁵ Fisher's variance ratio⁶ coefficient of determination⁷ regression detection coefficient¹ one factor at a time² CCD³ RSM⁴ desirability functions

است. کم‌تربودن این شاخص از شاخص R^2 در یک مدل، نشانگر حذف اثر منفی متغیرهای ورودی بی‌ربط است که می‌تواند سبب افزایش کاذب شاخص دقت مدل (R^2) شود. Predicted R^2 یا ضریب تعیین پیش‌بینی، با حذف سیستماتیک هر مشاهده از مجموع داده‌ها، تخمین معادله رگرسیون و تعیین قابلیت مدل در پیش‌بینی دقیق مشاهده حذف‌شده با استفاده از سایر داده‌ها، محاسبه می‌شود. همچنین، این شاخص نشانگر قابلیت پیش‌بینی داده‌های جدید و دیده‌نشده توسط مدل است. مدل معتبر با شاخص R^2 نزدیک به 100% و با پیش‌بینی ضعیف در داده‌های جدید که شاخص R^2 در آن، بسیار کمتر از R^2 است، مدلی با ویژگی بیش‌برازش¹ و غیرقابل اعتماد است [11].

2-3- آماده‌سازی نمونه‌ها و بررسی خواص مکانیکی

ترکیب دوگانه PP/SBR و نانوکامپوزیت‌های سه‌گانه PP/SBR/SiC که در این تحقیق بررسی می‌شوند به روش مخلوط ذوبی و با استفاده از دستگاه مخلوط‌کن داخلی Brabender، مدل Plasti-corder W50، ساخت کشور آلمان با تیغه‌های دورانی، نسبت سرعت دورانی 2:3، حجم محفظه 55 cm^3 و ضریب پرشدگی 0.75 تهیه شده‌اند. همچنین، دمای تنظیمی دستگاه مخلوط‌کن جهت ساخت این ترکیبات، 180°C ، سرعت دورانی آن 60 RPM و زمان کل اختلاط، حدود 7.5 دقیقه در نظر گرفته شده است. پارامترهای فرآیند، روش تولید و ترتیب ورود مواد اولیه به مخلوط‌کن برای همه نمونه‌ها یکسان است و ساخت همه نمونه‌ها در یک مرحله انجام می‌شود. در ترکیبات نانوکامپوزیت مختلف، ماتریس PP، نانوذرات SiC و لاستیک SBR، به ترتیب، جهت ترکیب با یکدیگر، به میان تیغه‌های مخلوط‌کن وارد می‌شوند. در ترکیبات دوگانه PP/SBR، ابتدا PP و سپس SBR وارد می‌شود. به دلیل آنکه، نانوذرات SiC با شرایط تحویل اولیه از شرکت سازنده یعنی، مستقیماً از داخل بسته‌بندی به ترکیبات اضافه شده است، سایر مواد استفاده‌شده در ساخت همه نمونه‌ها یعنی، PP و SBR نیز، بدون آماده‌سازی اولیه، استفاده شده است.

پس از مخلوط شدن مواد به صورت ذوبی و خروج ترکیبات از داخل مخلوط‌کن، کلیه نمونه‌های آزمون‌های مکانیکی (کشش و ضربه) و تحلیل دینامیکی، مکانیکی و حرارتی²، به روش قالب‌گیری و با استفاده ترکیبی از پرس‌های داغ و سرد، به ترتیب، تهیه می‌شوند. به این منظور، از پرس داغ مدل Novin Esfahan ساخت ایران با فشار 100 tons در درجه حرارت بالای دمای شکل‌پذیری ترکیبات (200°C) و از مینی پرس سرد آزمایشگاهی، مدل Toyoseiki WCH ساخت ژاپن در دمای محیط استفاده می‌شود. همه نمونه‌های آزمون‌های کشش و DMTA، از ورق‌هایی با ابعاد بزرگ و به ضخامت 1 mm (که از روش قالب‌گیری فوق‌الذکر آماده می‌شوند) توسط دستگاه لیزر، مدل Yueming CMH 1309 BA ساخت چین، برش داده شده‌اند. نمونه‌های آزمون کشش، قطعات دمبل شکل نوع IV، طبق استاندارد ASTM D638 هستند و طبق توضیحات فوق با برش ورقی به ضخامت 1 mm از همه ترکیبات تهیه می‌شوند. آزمون کشش، جهت ارزیابی خواص مکانیکی ترکیبات تولیدی توسط دستگاه یونیورسال Hiwa 200 ساخت ایران و در دمای محیط (25°C) و نرخ کشش 5 mm/min انجام شده است. نمونه‌های آزمون DMTA، قطعات مستطیلی به ابعاد $30 \times 5 \text{ mm}^2$ ، طبق استاندارد ASTM D4065 هستند و طبق توضیحات فوق با برش ورقی به ضخامت 1 mm از همه ترکیبات تهیه می‌شوند. تحلیل رفتار میرایی نمونه‌های

تولیدی، به کمک آزمون DMTA و با اعمال متغیرهای دینامیکی، مکانیکی و حرارتی به دستگاه اندازه‌گیری انجام می‌شود. متغیرهای ورودی دستگاه به صورت، نرخ حرارت‌دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، فرکانس 10 Hz و مقدار جابه‌جایی (کرنش) 0.01 mm تنظیم شده است. این آزمایش، توسط دستگاه DMA 1 مدل stare system ساخت شرکت Mettler-Toledo کشور سوئیس و با اعمال نیروی متناوب خمشی به نمونه‌های یکسر گیردار انجام شده است. تغییرات پارامترهای DMTA (یا شاخص‌های خروجی دستگاه اندازه‌گیری) از نمونه‌های تولیدی بر حسب درجه حرارت و در محدوده دمایی -100°C تا 100°C ثبت شده است. از آزمون ضربه آیزود برای بررسی چقرمگی شکست ضربه‌ای ترکیبات پلیمری، استفاده شده است. نمونه‌های آزمون ضربه، قطعاتی با مقطع مستطیلی با ابعاد $63.5 \times 12.7 \text{ mm}^2$ و با ضخامت 3.2 mm و دارای شکاف V شکل، طبق استاندارد ASTM D256 هستند و از قالب مخصوص طبق ابعاد استاندارد فوق‌الذکر تهیه می‌شوند. نمونه‌های آزمون ضربه مانند ساخت ورق‌های اولیه در آزمون‌های کشش و DMTA، در قالبی مخصوص و با استفاده ترکیبی از پرس‌های داغ و سرد و در یک مرحله ساخته می‌شوند (یعنی، برخلاف نمونه‌های آزمون‌های کشش و DMTA، نیاز به برش لب‌زری نهایی ندارند). آزمون ضربه آیزود با دستگاه مدل Zwick D7900 ساخت آلمان و در دمای محیط (25°C) و انرژی 0.5 J، انجام شده است.

2-4- بررسی ریزساختار ترکیبات پلیمری

جهت بررسی ریزساختار نمونه‌ها و مطالعه دلایل تغییر خواص مکانیکی ترکیبات با مشاهده کم و کیف فاز پراکنده لاستیکی و اندازه متوسط این ذرات در سطح شکسته‌شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی³ با استفاده از دستگاه VegaII ساخت شرکت Tescan کشور جمهوری چک تهیه شده است. قبل از انجام تصویربرداری‌های SEM، بخشی از نمونه‌های تولیدی که تحت تأثیر تغییر شکل در آزمون‌های مکانیکی قرار نگرفته است، در نیتروژن مایع شکسته می‌شود تا تحت شکست ترد تیریدی، ریزساختار واقعی (یعنی، بدون ایجاد تغییر شکل و تنش در سطح شکست) از این نمونه‌ها توسط دستگاه SEM مشاهده شود. یک سطح مقطع شکست از هر نمونه شکسته‌شده به روش فوق‌الذکر، به منظور خروج فاز پراکنده درون ماتریس PP (یعنی، ذرات لاستیکی)، به مدت 48 ساعت و در دمای محیط، در حلال کلروفرم قرار می‌گیرد. همچنین، قبل از انجام تصویربرداری، به منظور ایجاد سطوح هادی و جلوگیری از رسوب بار الکترواستاتیکی در زمان مشاهده و تصویربرداری در دستگاه SEM، سطح مقطع شکست لاستیک‌زدایی‌شده از هر نمونه با روکشی از طلا پوشش‌دهی می‌شود.

3- بحث و نتیجه‌گیری

3-1- خواص مکانیکی

خواص مکانیکی همه ترکیبات پلیمری تولیدی، طبق ترتیب ارائه‌شده در ماتریس طراحی آزمایش‌ها، در جدول 3 گزارش شده است. طبق نتایج به‌دست‌آمده، افزایش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های سه‌گانه PP/SBR/SiC نسبت به ترکیب دوگانه PP/SBR، عموماً به بالا بودن خواص مکانیکی نانوذرات استفاده‌شده، درجه بالای پراکندگی آنها در ترکیب و پیوند بین‌سطحی قوی بین اجزا نسبت داده می‌شود. در کار تحقیقاتی انجام‌شده توسط حق‌نگهدار و همکاران [12] جهت بررسی اثر نانو صفحات گرافن بر

³ SEM

¹ overfitting

² DMTA

جدول 3 خواص مکانیکی همه ترکیبات

Table 3 Mechanical properties of all compounds

کد نمونه	TM (MPa)	EB (%)	IS (KJ/m ²)
R5N3	791.2±6.3	10.1±1.8	6.8±0.30
R10N1.5	615.5±8.4	130.9±9.2	7.7±0.90
R10N4.5	740.0±5.7	15.3±2.5	7.5±0.35
R15	498.6±4.9	320.5±3.0	8.5±0.50
R15N3	593.9±2.7	90.4±6.5	9.0±0.65
R15N3	582.2±4.3	96.7±4.8	8.9±0.45
R15N3	585.5±3.1	89.5±5.2	8.9±0.55
R15N6	622.4±5.0	81.4±6.8	7.0±1.20
R20N1.5	488.1±7.2	230.4±5.4	10.0±0.80
R20N4.5	509.8±9.3	90.7±4.2	8.7±0.25
R25N3	417.0±5.6	141.7±11.5	10.3±0.85

ترکیب PP و EPDM، دلایل فوق‌الذکر در افزایش خواص مکانیکی ترکیبات نانوکامپوزیت، گزارش شده است. پیوند بین سطحی قوی بین اجزا، با افزایش سطح مؤثر ذرات لاستیکی (به دلیل کاهش ابعاد ذرات لاستیکی تحت اثر نانوذرات SiC) و پراکندگی خوب آنها در بافت ماتریس به وجود می‌آید. افزایش نسبت سطح به حجم ذرات لاستیکی می‌تواند، به واسطه افزایش مقاومت ضربه‌ای، سبب افزایش IS در ترکیبات سه‌گانه شود که به اتلاف انرژی در این نانوکامپوزیت‌ها نسبت داده می‌شود.

طبق نتایج جدول 3، در اثر اضافه شدن نانوذرات SiC از کمترین تا بالاترین مقدار (از صفر تا 6 wt%) به ترکیب PP/SBR، با مقایسه ترکیبات R15، R15N3 و R15N6 (با مقادیر یکسان 15 wt% از لاستیک) مشخص می‌شود که مقدار TM این ترکیبات دارای روند پیوسته افزایشی است، ولی مقدار EB دارای روند کاهشی است. تغییرات همزمان این خواص (یعنی افزایش TM و کاهش EB) اساساً به واسطه ویژگی‌های ذاتی نانوذرات SiC، مانند سفتی و سختی بالاست که می‌تواند جابه‌جایی زنجیره‌های پلیمری را محدود کرده و پیوند بین سطحی ماتریس PP و ذرات SBR را افزایش دهد. در کار تحقیقاتی انجام شده توسط وی‌ئی‌وانگ و لیو [5] جهت بررسی اثر نانوذرات SBR و SiO₂ بر ماتریس PP، گزارش شده است که ورود نانوذرات معدنی می‌تواند به‌طور همزمان، سفتی بافت ماتریس پلیمری را افزایش داده و انعطاف‌پذیری آن را کاهش دهد. از طرف دیگر، اضافه شدن بیشتر نانوذرات SiC به نانوکامپوزیت، سبب کاهش فضای پراکندگی آنها شده و منجر به به هم پیوستگی و کلوخه‌شدگی آنها می‌شود. در نتیجه، خواص مکانیکی که در ابتدا تحت اثر آنها افزایش یافته است، کاهش می‌یابد. بنابراین، کلوخه‌شدن نانوذرات SiC که به‌عنوان عامل مهم در افت خواص مکانیکی ترکیبات نانوکامپوزیت مطرح است، بر پارامتر EB نیز، با تأثیر کمتری نسبت به IS اثرگذار است. با مقایسه مقادیر EB و IS ترکیبات R15N3 و R15N6 در جدول 3، مشخص می‌شود که این پارامترها با اضافه شدن بیشتر نانوذرات در ترکیبات سه‌گانه با لاستیک یکسان، کاهش می‌یابد.

خواص مکانیکی ترکیبات نانوکامپوزیت که در جدول 3 مشخص شده است، به‌عنوان مقادیر واقعی در محاسبات تحلیل ANOVA وارد می‌شوند و رفتار هرکدام از خواص مکانیکی به‌عنوان پاسخ خروجی طرح CCD در نرم‌افزار تخصصی طراحی آزمایش‌ها بررسی می‌شود. در ادامه این مقاله، نتایج بررسی‌های نرم‌افزاری پاسخ‌های TM، EB و IS نسبت به تغییرات متغیرهای ورودی (یعنی مقادیر SBR و نانوذرات SiC) و مقادیر پیش‌بینی شده پاسخ‌های خروجی به‌همراه تصاویر SEM، تشریح می‌شود.

3-1-1-1-1-3 مدل کششی

نتایج بررسی ANOVA جهت تشخیص متغیرهای مهم اثرگذار بر TM ترکیبات تولیدی، در جدول 4 ارائه شده است. طبق نتایج جدول 4، P-value اثرات خطی متغیرهای ورودی (مقادیر SBR و SiC)، مربع اثرات آنها و اثر متقابل آنها (SiC × SBR) برای پاسخ TM دارای اهمیت هستند. همچنین، مقدار به‌دست‌آمده برای R²، نشانگر کفایت انطباق و برازش خوب مدل با داده‌های آزمایشگاهی است. بعلاوه، مقادیر بالای Adj. R² و Pred. R² در جدول 4، نشانگر قابلیت پیش‌بینی عالی مدل است. مدل چندجمله‌ای از متغیرهای حقیقی مقادیر SBR و نانوذرات SiC، جهت پیش‌بینی پاسخ پارامتر TM در ترکیبات مختلف به‌صورت رابطه (1)، در نرم‌افزار تهیه و استخراج شده است. ضرایب در معادله چندجمله‌ای درجه دوم توسط آنالیز رگرسیون چندگانه براساس نتایج ANOVA تخمین زده شده است.

$$TM = 655.476 - 13.11 R + 91.33 N + 0.165 (R \times R) - 3.009 (N \times N) - 3.427 (R \times N) \quad (1)$$

شاخص‌های R و N در معادله فوق و روابطی که برای EB و IS در ادامه ارائه می‌شود، به ترتیب، درصد وزنی متغیرهای ورودی SBR و نانوذرات SiC هستند. علامت مثبت در جلوی هر متغیر، نشانگر اثر هم‌افزای آن متغیر بر پارامتر خروجی است، در حالی که علامت منفی، نشانگر اثر مخالف است. متغیر مقدار لاستیک اثر منفی بر TM دارد، یعنی تنظیمات با لاستیک کمتر به مدل کششی بالاتری می‌انجامد. اما، متغیر مقدار نانوذرات، اثر مثبت بر TM دارد، یعنی با تنظیم نانوذرات بیشتر، مدل کششی بالاتری به دست می‌آید. از طرف دیگر، مقدار نانوذرات به دلیل داشتن بزرگترین ضریب، بیشترین اثر را بر TM دارد.

جهت تأیید صحت رابطه (1) یعنی، مدل پیش‌بینی پاسخ TM، نتایج پیش‌بینی‌شده این مدل و مقادیر واقعی پاسخ TM در همه ترکیبات (طبق ماتریس طراحی)، در شکل 1 مقایسه شده‌اند. به‌طوری‌که از نقاط داده در این نمودار مشخص است، تفاوت بین مقادیر پیش‌بینی‌شده و واقعی ناچیز است. بنابراین، تطبیق بسیار خوبی بین داده‌های پیش‌بینی‌شده و واقعی وجود دارد و مدل ارائه‌شده جهت محاسبه TM در ازای مقادیر ورودی بسیار دقیق است.

جدول 4 نتایج تحلیل ANOVA در پاسخ مدل کششی

Table 4 Analysis of variance results for TM response

P-value	F-value	Adj MS*	Adj SS*	df*	Source
< 0.0001	508.14	23890.12	119500	5	Model
< 0.0001	2168.17	101900	101900	1	R
< 0.0001	274.87	12923.20	12923.20	1	N
0.0456	7.00	329.27	329.27	1	R × R
0.0074	18.81	884.58	884.58	1	N × N
0.0007	56.19	2641.96	2641.96	1	R × N
		47.01	235.07	5	Error
0.4263	1.49	54.10	162.29	3	Lack-of-fit
		36.39	72.78	2	Pure error
			119700	10	Total

Pred. R² = 98.56% Adj. R² = 99.61% R² = 99.80%

(*) df درجه آزادی، SS مجموع مربعات، MS میانگین مربعات.

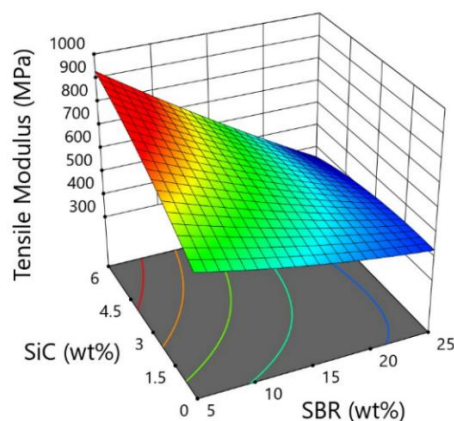


Fig. 3 Surface graph of The simultaneous effect of SBR and SiC amounts (wt%) on TM response

شکل 3 نمودار سطح پاسخ از اثر همزمان مقادیر SBR و SiC بر پاسخ TM

سه بعدی پاسخ با مقادیر پیش‌بینی شده مدول کششی در محور عمودی و مقادیر واقعی متغیرهای ورودی در محورهای افقی نشان داده می‌شود. در یک مدل چندجمله‌ای، اگر اثر متقابل بین دو متغیر مهم نباشد، نمودار سطح پاسخ به صورت سطح تقریباً صاف نشان داده می‌شود. ولی با اثر متقابل مهم، سطح نمودار پیچیده می‌شود که نیازمند بررسی بیشتر است.

از نتایج نمودارهای ارائه شده در شکل‌های 2 و 3، مشخص می‌شود که با افزایش مقادیر درصد وزنی SBR در ترکیبات، پاسخ TM دارای یک روند همواره نزولی است. همچنین، با اضافه شدن مقدار نانوذرات SiC در محدوده تعریف شده (یعنی، از صفر تا 6 wt%)، روند تغییرات پاسخ TM همواره صعودی است. با کلوخه شدن نانوذرات در اثر اضافه شدن بیشتر مقدار نانوذرات SiC (یعنی، در 6 wt%)، مقاومت الاستیکی ترکیبات (یعنی، TM)، بدون کاهش، به روند افزایشی ادامه می‌دهد. بیشتر تحقیقات انجام شده در زمینه بررسی خواص مکانیکی ترکیبات پلیمری سه‌گانه نانوکامپوزیتی، نتایج مربوط به پاسخ TM در این بخش را تصدیق می‌کنند. به عنوان نمونه، لیاثو و تی‌جانگ [13] با ورود نانوالیاف کربنی در ترکیب PP/SEBS-g-MA، آشنای‌قاسمی و همکاران [14] با ورود نانوصفحات گرافن در ترکیب PP/POE و نوری‌نیارکی و همکاران [15] با ورود نانوصفحات گرافن و الیاف شیشه در حضور نانوخاک‌رس در ترکیب با PP/EPDM، نتایج مشابهی از تغییرات TM گزارش شده در این تحقیق، در ازای افزایش مقادیر نانوپرکننده و لاستیک‌ها به دست آورده‌اند.

3-1-2- درصد افزایش طول در شکست

نتایج آماری تحلیل ANOVA داده‌های EB از نمونه‌های تولیدی، در جدول 5 ارائه شده است. از نتایج P-value، قابل استنباط است که اثرات خطی مقادیر SBR و نانوذرات SiC و مربع اثر نانوذرات، در پاسخ EB دارای اهمیت هستند. مقدار به‌دست آمده برای R^2 ، نشانگر این است که 99.51 درصد از تغییر پارامتر درصد افزایش طول در شکست می‌تواند با متغیرهای ورودی قابل استناد است و مقدار 0.49 % از کل تغییرات توسط مدل توضیح داده نمی‌شود. بعلاوه، مقادیر بالای $Pred. R^2$ و $Adj. R^2$ در جدول 5، نشانگر قابلیت پیش‌بینی بالای مدل است. ضرایب معادله چندجمله‌ای درجه دوم پیش‌بینی پاسخ EB برحسب متغیرهای ورودی حقیقی توسط آنالیز رگرسیون چندگانه، به صورت رابطه (2) از نتایج تحلیل ANOVA، تخمین زده شده است.

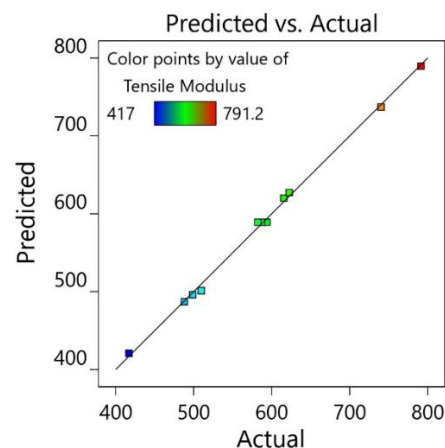


Fig. 1 Plot of actual amounts vs. predicted responses of TM

شکل 1 مقایسه مقادیر واقعی TM با پاسخ پیش‌بینی شده آن

نمودار تغییرات TM پیش‌بینی شده نسبت به مقادیر متغیرهای ورودی SBR و نانوذرات SiC به‌طور جداگانه، در شکل 2 ترسیم شده است. در این نمودار، اثر متغیرها با تغییر میانگین پاسخ TM در سرتاسر سطوح متغیرهای ورودی نشان داده می‌شود. هر نمودار، اثر یک متغیر ورودی بر پاسخ را به‌طور مستقل از متغیر دیگر نشان می‌دهد، به‌طوری‌که متغیر ورودی دیگر در مقدار میانی خود ثابت است. مقادیر میانی متغیرهای ورودی SBR و SiC به ترتیب 15 و 3 درصد وزنی هستند. مقادیر واحدهای کدگذاری شده در نمودار شکل 2، یعنی، 1، -0.5، 0، 0.5 و 1، به ترتیب، معادل مقادیر درصد وزنی‌های 5، 10، 15، 20 و 25 برای SBR و 0، 1.5، 3، 4.5 و 6 برای نانوذرات SiC می‌باشند و در نمودار تغییرات پارامترهای خروجی EB و IS نیز در نظر گرفته می‌شود. طبق این نمودارها، قابل مشاهده است که TM نسبت به تغییر مقادیر هر دو پارامتر ورودی حساس است.

اثر همزمان مقادیر دو متغیر ورودی SBR و نانوذرات SiC بر مقادیر پیش‌بینی شده پاسخ TM، توسط نمودار سطح پاسخ در شکل 3 نشان داده شده است. این نمودار جهت تشخیص اثر متقابل و دوجانبه متغیرهای ورودی بر پاسخ TM، از مدل چندجمله‌ای پاسخ خروجی، براساس تغییرات سطوح واقعی پارامترهای ورودی (همه مقادیر SBR و SiC) به‌دست آمده است. نمودار

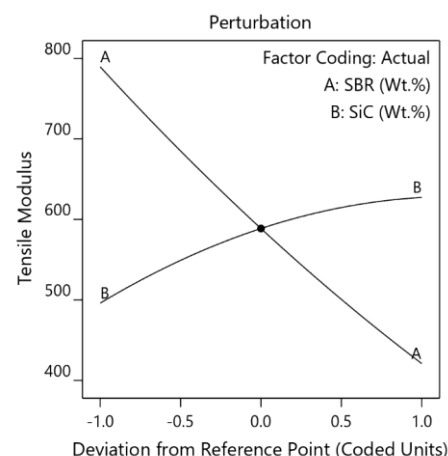


Fig. 2 The effect of input variables (SBR and SiC) on TM response

شکل 2 اثر متغیرهای ورودی (لاستیک و نانوذرات) بر پاسخ مدول کششی

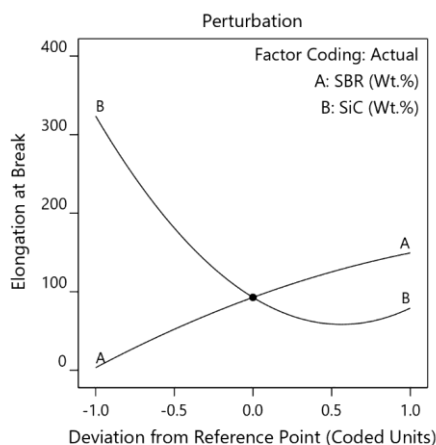


Fig. 5 The Effect of input variables (SBR and SiC) on EB response

شکل 5 اثر متغیرهای ورودی (لاستیک و نانوذرات) بر پاسخ درصد افزایش طول در شکست

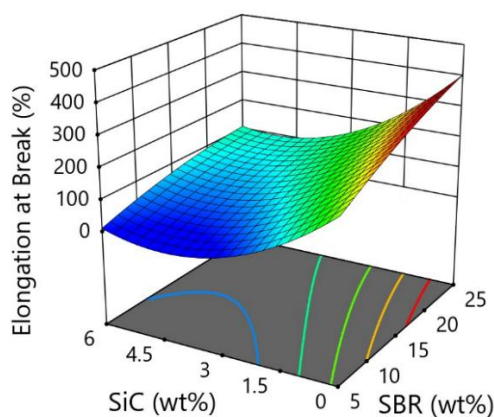


Fig. 6 Surface graph of The simultaneous effect of SBR and SiC amounts (wt%) on EB response

شکل 6 نمودار سطح پاسخ از اثر همزمان SBR و SiC بر پاسخ EB

از شکل‌های 5 و 6 قابل مشاهده است که با افزایش مقدار درصد وزنی SBR در ترکیبات سه گانه PP/SBR/SiC، مقدار پاسخ EB همواره افزایشی است، اما با زیاد شدن مقدار درصد وزنی نانوذرات SiC، مقدار پاسخ EB کاهش می‌یابد. در حد بالای نانوذرات SiC ورودی (یعنی، 6 wt%)، با زیاد شدن مقادیر SBR، افزایش قابل توجهی از EB مشاهده نمی‌شود و انتظار می‌رود که با عبور از مرز مقدار نانوذرات بحرانی، مجدداً سیر صعودی EB با افزایش مقدار لاستیک شدت یابد. از طرف دیگر، در شکل‌های 5 و 6 مشخص است که در ازای همه مقادیر SBR، با افزایش نانوذرات SiC در ترکیبات سه گانه PP/SBR/SiC، مقدار EB دارای روند کاهشی است. اما، در حد پایین لاستیک ورودی (یعنی، 5 wt%)، با افزایش مقدار نانوذرات SiC، ابتدا EB کاهش یافته و در ادامه، با افزایش بیشتر مقدار نانوذرات SiC و رسیدن به مقدار بحرانی آن در این ترکیبات، به سبب به هم پیوستگی و کلوخه شدن نانوذرات و کاهش پراکندگی آنها، روند افزایشی EB نمایان می‌شود. در تحقیقاتی که گزارشی در رابطه با پارامتر EB نیز در آن ارائه شده است، روند تغییرات پاسخ EB در ازای افزایش نانوپرکننده‌ها، گوناگون است. به عنوان نمونه، در تحقیقات انجام شده در خصوص ورود نانوپرکننده‌ها به ترکیبات پلیمری بر پایه PP/EPDM توسط عزیزی و

$$EB = 214.414 + 7.302 R - 117.498 N + 12.791 (N \times N) \quad (2)$$

طبق رابطه (2)، متغیر مقدار لاستیک، اثر مثبت بر EB دارد، یعنی تنظیمات با لاستیک بیشتر به درصد افزایش طول در شکست بالاتری می‌انجامد. اما، متغیر مقدار نانوذرات، اثر منفی بر EB دارد، یعنی با تنظیم نانوذرات کمتر، درصد افزایش طول در شکست بالاتری به دست می‌آید. از طرف دیگر، مقدار نانوذرات به دلیل داشتن بزرگترین ضریب، بیشترین اثر را بر EB دارد. مقایسه نتایج مقادیر واقعی شاخص EB و پاسخ‌های مدل پیش‌بینی آن، در شکل 4 ارائه شده است. اختلاف ناچیز بین مقادیر این دو پارامتر، مؤید قابلیت اطمینان مدل است.

شکل 5، نشان دهنده اثر متغیرهای ورودی حقیقی به طور جداگانه، بر پاسخ پیش‌بینی شده EB است. بر اساس منحنی‌های مرتبط با عوامل ورودی (مقادیر SBR و نانوذرات SiC)، مشخص است که EB نمونه‌ها، تحت تأثیر هر دو پارامتر ورودی (به خصوص مقدار نانوذرات) است. اثر همزمان مقادیر متغیرهای ورودی حقیقی، یعنی درصد وزنی SBR و نانوذرات SiC بر پاسخ خروجی EB، توسط نمودار سطح پاسخ در شکل 6 نشان داده شده است.

جدول 5 نتایج تحلیل ANOVA در پاسخ درصد افزایش طول در شکست

Table 5 Analysis of variance results for EB response

P-value	F-value	Adj MS	Adj SS	df	Source
< 0.0001	204.38	16055.51	80277.56	5	Model
< 0.0001	203.60	15994.30	15994.30	1	R
< 0.0001	570.74	44835.19	44835.19	1	N
0.0969	4.16	326.81	326.81	1	R × R
< 0.0001	181.08	14225.22	14225.22	1	N × N
0.2321	1.85	145.20	145.20	1	R × N
		78.56	392.78	5	Error
0.1152	7.84	120.67	362.00	3	Lack-of-fit
		15.39	30.78	2	Pure error
			80670.35	10	Total
Pred. R ² = 95.20%		Adj. R ² = 99.03%		R ² = 99.51%	

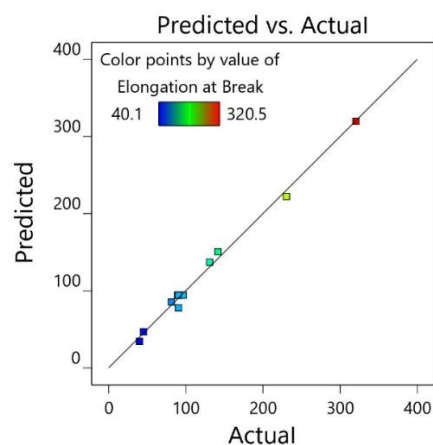


Fig. 4 Plot of actual amounts vs. predicted responses for EB

شکل 4 مقایسه مقادیر واقعی EB با پاسخ پیش‌بینی شده آن

طبق نتایج و دلایل گزارش شده توسط حاجی بابازاده و همکاران [19]، با بیشتر شدن درصد وزنی لاستیک در یک ترکیب نانوکامپوزیتی، نقش ذرات لاستیکی که به عنوان نقاط تمرکز تنش در طول آزمون ضربه آزاد می شوند افزایش یافته و سبب افزایش IS این ترکیب می شود. همچنین، اضافه شدن SBR به این ترکیبات در نقش نقاط تمرکز تنش، منجر به اتلاف انرژی ضربه و تغییر رفتار شکننده به شکست نرم می شود. بعلاوه، لاستیک به عنوان عامل اتصال ماتریس و نانوذرات عمل کرده و سبب چسبندگی بیشتر آن دو می شود. طبق شکل 8، با افزایش مقادیر نانوذرات SiC از صفر تا 6 درصد وزنی در مقدار ثابت 15 wt% از SBR، مقادیر IS نمونه ها، در ابتدا به یک مقدار بیشینه می رسد و سپس دارای یک روند کاهشی است. افزایش مکانیزم تسلیم برشی در فرآیند شکست با عامل افزایش نانوذرات SiC در ترکیبات ترموپلاستیک الاستومر، منجر به تغییر شکل پلاستیک حفره های میکرونی می شود و طبق جدول 3، سبب افزایش IS ترکیب نانوکامپوزیت (یعنی R15N3) در مقایسه با نمونه بدون نانوپرکننده (یعنی، R15) می شود. همچنین، اضافه شدن نانوذرات SiC به ترکیب PP/SBR در نقش پل های ارتباطی بین ذرات لاستیکی و ماتریس PP، با تسهیل کردن انتقال تنش بین لاستیک SBR و ماتریس PP، سبب بهبود خواص چقرمگی و افزایش IS می شود. بعلاوه، طبق نتایج و دلایل گزارش شده توسط یانگ و همکاران [20]، با اضافه شدن همزمان یک لاستیک

همکاران [16] و حق نگهدار و همکاران [17]، نشان داده شده است که EB ترکیبات سه گانه نانوکامپوزیت، به ترتیب، در ازای افزایش پیوسته مقادیر نانوصفحات GO، پس از یک روند صعودی اولیه، به روند کاهشی می رسد، اما در ازای افزایش پیوسته مقادیر نانوصفحات گرافن، دارای روند ثابت نزولی است. برخلاف نتایج فوق الذکر، توا و همکاران [18] نتایج مشابهی از تغییرات گزارش شده در این تحقیق را گزارش کرده اند، یعنی در ازای افزایش پیوسته مقادیر کربن سیاه و نانولوله CNT به ترکیب پلیمری PP/EPDM، پارامتر EB پس از یک روند نزولی اولیه، به روند صعودی می رسد.

3-1-3- استحکام ضربه

نتایج آماری تحلیل ANOVA از داده های IS نمونه های تولیدی، در جدول 6 نمایش داده شده است. از نتایج P-value، قابل استنباط است که اثرات خطی متغیرهای ورودی (مقادیر SBR و نانوذرات SiC)، اثر مربع آنها و اثر متقابل آنها، برای پاسخ IS مهم هستند. همچنین، طبق شاخص R^2 و دو شاخص دیگر آن (یعنی R^2 Adj. و R^2 Pred.) در جدول 6، مدل، کفایت انطباق خوبی با داده های ورودی حقیقی دارد و قابلیت پیش بینی آن بسیار خوب است. معادله چندجمله ای، جهت پیش بینی پاسخ IS، به صورت رابطه (3) توسط تحلیل ANOVA ایجاد و نتیجه شده است.

$$IS = 3.663 + 0.36 R + 1.0 N - 0.003 (R \times R) - 0.117 (N \times N) - 0.037 (R \times N). \quad (3)$$

طبق رابطه (3)، هر دو متغیر مقدار لاستیک و مقدار نانوذرات، اثر مثبت بر IS دارند. یعنی تنظیمات با لاستیک بیشتر به استحکام ضربه بالاتری می انجامد و همچنین، با تنظیم نانوذرات بیشتر، استحکام ضربه بالاتری به دست می آید. از طرف دیگر، مقدار نانوذرات به دلیل داشتن بزرگترین ضریب، بیشترین اثر را بر IS دارد.

جدول 6 نتایج تحلیل ANOVA در پاسخ استحکام ضربه

Table 6 Analysis of variance results for IS response

P-value	F-value	Adj MS	Adj SS	df	Source
< 0.0001	627.36	2.51	12.55	5	Model
< 0.0001	2296.87	9.190	9.190	1	R
< 0.0001	421.87	1.690	1.690	1	N
0.0074	18.85	0.0754	0.0754	1	R × R
< 0.0001	332.50	1.330	1.330	1	N × N
0.0003	75.62	0.3025	0.3025	1	R × N
		0.0040	0.0200	5	Error
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	3	Lack-of-fit
		0.0100	0.0200	2	Pure error
			12.57	10	Total
Pred. $R^2 = 99.71\%$		Adj. $R^2 = 99.68\%$		$R^2 = 99.84\%$	

مقایسه نتایج مقادیر واقعی پاسخ IS و جواب های مدل پیش بینی آن، طبق معادله 3 در شکل 7 ارائه شده است. اختلاف ناچیز بین مقادیر این دو پارامتر، مؤید قابلیت اطمینان مدل است.

شکل 8، نشان دهنده اثر متغیرهای ورودی حقیقی به طور جداگانه بر پاسخ IS است. براساس دیاگرام مرتبط با مقادیر متغیر درصد وزنی SBR و نانوذرات SiC، مشخص است که IS نمونه ها شدیداً تحت تأثیر هر دو متغیر ورودی است.

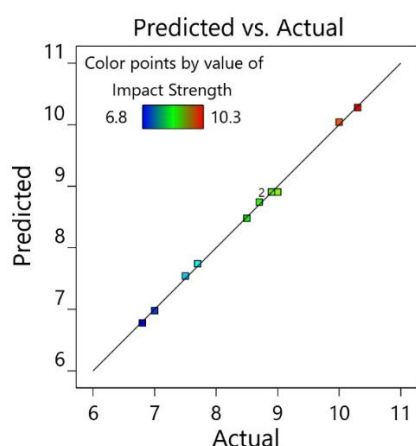


Fig. 7 Plot of actual amounts vs. predicted responses for IS

شکل 7 مقایسه مقادیر واقعی IS با پاسخ پیش بینی شده آن

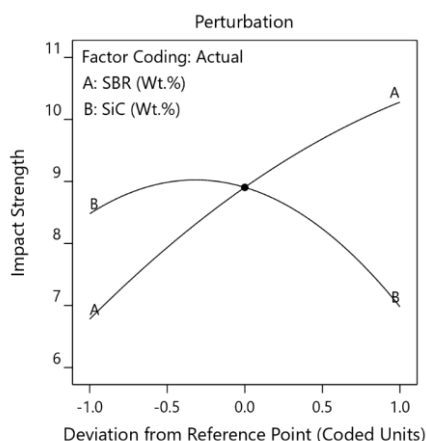


Fig. 8 The effect of input variables (SBR and SiC) on IS response

شکل 8 اثر متغیرهای ورودی (لاستیک و نانوذرات) بر پاسخ استحکام ضربه

اثر همزمان مقادیر متغیرهای ورودی حقیقی، یعنی درصد وزنی لاستیک SBR و نانوذرات SiC بر پاسخ IS، توسط نمودار سه بعدی سطح پاسخ در شکل 9 نمایش داده شده است. طبق شکل 9، مشخص است که در 25 wt% از SBR (سطح بالای مقدار لاستیک)، اثر تغییرات مقدار نانوذرات SiC بر پاسخ IS خیلی بیشتر از این اثر در 5 wt% از SBR (سطح پایین مقدار لاستیک) است. در همه مقادیر SBR (یعنی از 5 تا 25 درصد وزنی)، با افزایش مقدار نانوذرات SiC، مقادیر IS ترکیبات، بعد از رسیدن به یک مقدار بیشینه، کاهش می یابد. اضافه شدن نانوذرات به ترکیبات، بیشتر از مقدار لازم جهت کاهش ابعاد ذرات لاستیکی، سبب به هم پیوستن آنها شده و خوشه های کلوخه شده ای از نانوذرات در اطراف ذرات لاستیکی تشکیل می شود. کلوخه شدن تدریجی نانوذرات موجود در مرز بین ذرات لاستیکی و ماتریس PP در ترکیبات، سبب کاهش نقش آنها در افزایش IS می شود. به طوری که در شکل 9 قابل مشاهده است، در ترکیبات PP/SBR/SiC با بیشترین سطح لاستیک (25 wt%)، کلوخه شدگی در مقدار 1.5 wt% از نانوذرات SiC اتفاق افتاده است.

از طرف دیگر و به طور کلی، با اضافه شدن مقدار SBR، در همه مقادیر نانوذرات SiC، مقدار IS به طور پیوسته افزایش می یابد. با این تفاوت که در مقادیر کمتری از نانوذرات SiC، اثر تغییرات مقادیر SBR بر پاسخ IS، بسیار بیشتر از این اثر در مقایسه با مقادیر درصد وزنی بالای نانوذرات SiC است. بنابراین، مقدار بیشینه IS، در بیشترین سطح SBR (یعنی، 25 wt%)، به همراه مقادیر کمتر از 3 wt% از نانوذرات SiC، قابل دستیابی است. همچنین براساس شکل 9، در همه مقادیر نانوذرات SiC (از صفر تا 6 درصد وزنی)، با افزایش مقدار SBR در ترکیبات، IS به یک مقدار بیشینه میل می کند. عمده این رفتار، مربوط به قابلیت محدود لاستیک در افزایش انعطاف پذیری و IS ترکیبات و کاهش شکنندگی ماتریس PP است. میزان این تأثیر، تابع ساختار کریستالی پلیمر ترموپلاستیکی پایه و لاستیک اضافه شده و نقش ساختار به دست آمده از ترکیب آنهاست. همچنین، نانوذرات اضافه شده به ترکیبات پلیمری و افزایش درصد وزنی آن، تأثیر مستقیم بر نقش نرم کنندگی لاستیک در این ترکیبات دارد. به طوری که در مطالب فوق الذکر بیان شد، افزایش بیش از حد نانوذرات جهت کاهش ابعاد ذرات لاستیکی، به کلوخه شدن آنها می انجامد و سبب کاهش اثر مثبت آنها در بهبود خواص مکانیکی می شود. به طوری که در شکل 9 قابل مشاهده است، در حد بالای نانوذرات ورودی (یعنی، 6 wt%)، مقدار بیشینه قابل دستیابی IS با اضافه شدن ذرات لاستیکی و در مقایسه با مقادیر کمتر نانوذرات SiC، دارای کمترین مقدار در بین بیشینه هاست.

2-3- بهینه سازی خواص مکانیکی

بهینه سازی با روش RSM که در بیشینه پارامترهای خروجی به کار گرفته می شود، شامل بررسی پاسخ خواص مکانیکی (در اینجا، TM، EB و IS) از همه نمونه های تولیدی به صورت مجزا است. پارامترهای خروجی به طور معمول دارای رفتار یکسان با یکدیگر نیستند و پیش بینی شرایط بهینه در بیشینه همزمان همه آنها، کاری سخت و دشوار است. یک روش مفید جهت حل مسئله بهینه سازی پاسخ های متعدد، استفاده از تابع مطلوبیت است. تابع مطلوبیت، مجموعه ای از توابع تعریف شده برای حل مشکل بهینه سازی سیستم چندپاسخی است که در وضعیت های گوناگون پارامترهای خروجی، استفاده می شود. در اینجا، تابع مطلوبیت بر پایه داده های تحلیل ANOVA در روش RSM، در تعیین مقادیر ورودی بهینه جهت بهینه سازی همزمان همه خواص

و نانوپرکننده به ماتریس PP، ابعاد ذرات لاستیکی و فاصله بین ذره ای¹ در آنها، کاهش می یابد و به نزدیکی و هم پوشانی میادین تنش اطراف ذرات لاستیکی منجر می شود. سپس، با نفوذ این میادین تنش در یکدیگر در سراسر ماتریس PP، فرآیند تسلیم در کل ماتریس به حالت چقرمه با جدایش به صورت لاستیکی غالب و شکست نرم تبدیل شده و منجر به افزایش IS می شود. از طرف دیگر، براساس مطالعات لیو و همکاران [21]، بیشتر شدن درصد وزنی نانوذرات در یک ترکیب نانوکامپوزیتی، سبب افزایش IS این ترکیب می شود، اما افزایش بیش از حد نانوذرات و به هم پیوستن آنها در ماتریس، سبب کاهش نقش چقرمه کنندگی آنها در ترکیب نانوکامپوزیتی شده و به کاهش IS این ترکیب می انجامد. ویژی وانگ و لیو [5] با افزودن مقادیر گوناگون نانوذرات SiO₂ به ترکیب PP و نانوذرات لاستیکی SBR و نیز، ژنگجان وانگ و همکاران [10] با اضافه کردن مقادیر مختلفی از نانوصفحات GO به ترکیب PP/SBR، گزارش کرده اند که با افزایش تدریجی مقدار نانوپرکننده به ترکیبات PP/SBR، ابتدا، IS ترکیبات سه گانه نانوکامپوزیت افزایش یافته و سپس، در مقادیر خیلی بیشتر نانوپرکننده به دلیل کلوخه شدن نانوذرات، کاهش می یابد. نظیر این نتایج در بسیاری از مطالعات دیگر گزارش شده است. به عنوان نمونه، در تحقیقات انجام شده در خصوص ورود نانوپرکننده ها به ترکیبات پلیمری PP/NR و PP/EPR، به ترتیب، توسط نایر و همکاران [22] و ژائو و همکاران [23]، با ورود و افزایش مقادیر نانولوله MWCNT و نانوذرات SiO₂، نتایج مشابهی از تغییرات IS گزارش شده در این تحقیق، در ازای افزایش مقادیر نانوپرکننده و لاستیک ها گزارش شده است. همچنین، گانگ و همکاران [24] و گو و همکاران [25] در تحقیقات خود با ورود نانوذرات CaCO₃ به ترکیب PP/EPDM، نتایج مشابهی در تغییرات پارامتر IS در ازای افزایش پیوسته مقادیر نانوذرات گزارش نموده اند، یعنی IS ترکیبات سه گانه نانوکامپوزیت، در ابتدا دارای روند صعودی است، اما به دلیل کلوخه شدن این ذرات به روند نزولی می رسد. علاوه، نوری نیارکی و همکاران [26] با ورود نانوصفحات گرافن در حضور الیاف شیشه در ترکیب با PP/EPDM، نتایج مشابهی از تغییرات IS گزارش شده در این تحقیق در ازای افزایش مقادیر نانوپرکننده و لاستیک ها به دست آورده اند.

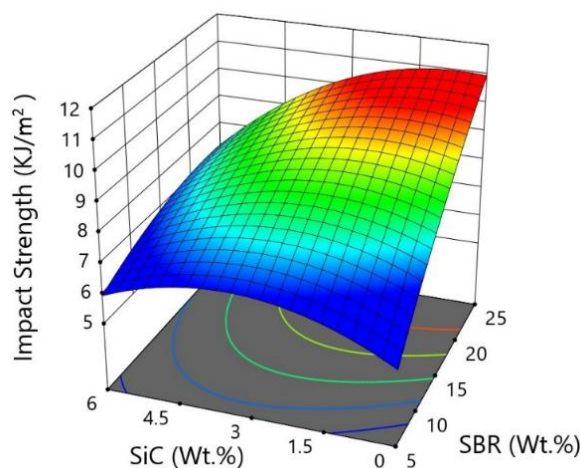


Fig. 9 Surface graph of The simultaneou effect of SBR and SiC amounts (wt%) on IS response

شکل 9 نمودار سطح پاسخ از اثر همزمان SBR و SiC بر پاسخ IS

¹ interparticle distance

اضافه شدن هریک از این افزودنی‌ها به‌طور جداگانه به ماتریس PP، با توجه به شکل‌های 3، 6 و 9، همه پاسخ‌های TM، EB و IS، به‌طور همزمان قابل‌افزایش و قابل‌دستیابی نیستند.

3-3- بررسی ریزساختار ترکیبات به کمک تصاویر SEM

ابعاد فاز لاستیکی SBR در ترموپلاستیک الاستومر PP/SBR و نانوکامپوزیت‌های آن در ترکیب با نانوذرات SiC در شکل 11 مقایسه شده است. در این نمونه‌ها، فاز لاستیکی SBR با حلال کلروفرم از ترکیبات خارج شده و با حفره‌هایی به رنگ تیره در زمینه ماتریس PP قابل‌مشاهده است. همانطور که در این تصاویر مشخص است، با اضافه شدن نانوذرات SiC به ترکیبات PP/SBR، ابعاد فاز لاستیک کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، با اضافه شدن درصد وزنی ذرات لاستیکی در ترکیبات نانوکامپوزیت، ابعاد فاز لاستیک افزایش می‌یابد. براساس مطالعات محققین گوناگون [12، 17، 20، 27]، ابعاد فاز لاستیکی در ترکیبات نانوکامپوزیت تولیدشده بر پایه ترموپلاستیک الاستومر، به پیوندهای سطح مشترک اجزای تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت (چسبندگی بین سطحی) و کاهش نسبت گرانروی³ ماتریس ترموپلاستیکی و ذرات لاستیکی بستگی دارد.

براساس مطالعات مرتبط، ریزساختار نهایی این نانوکامپوزیت‌ها، از طریق تعادل بین شکست و به‌هم‌پیوستگی⁴ ذرات لاستیکی شکل می‌گیرد. به‌طور کلی، توزیع ابعاد ذرات لاستیکی در ماتریس، با مشخصات مخلوط مانند درصد وزنی اجزا، اختلاف گرانروی ماتریس و لاستیک، تنش برشی و اثر متقابل بین سطحی ذرات، کنترل می‌شود [28، 29].

مطابق شکل 11 (ب و ج)، از مقایسه تصاویر ریزساختار ترکیبات R15N3 و R15N6 و نتایج خواص مکانیکی ترکیبات در جدول 3، مشخص می‌شود که با افزایش درصد وزنی نانوذرات SiC در ترکیبات PP/SBR با مقدار ثابت لاستیک (یعنی 15 wt% از SBR)، ابعاد ذرات لاستیکی به‌طور پیوسته کاهش یافته و سختی و مدول ترکیبات نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. همچنین مشخص است که با افزایش نانوذرات، زبری ترکیبات نانوکامپوزیت با ایجاد حفره‌ها و برجستگی‌های بیشتر در سطوح شکست، به‌دلیل ایجاد سطوح شکست کوچک‌تر ناشی از کاهش ابعاد ذرات لاستیکی افزایش می‌یابد. در مطالعه انجام‌شده توسط حق‌نگهدار و همکاران [17] گزارش شده است که نانوصفحات گرافن به‌دلیل کاهش ابعاد ذرات لاستیکی پراکنده شده در ماتریس PP، سبب ایجاد حفره‌ها و برجستگی بیشتری در سطوح شکست می‌شود. بعلاوه، اضافه شدن بیشتر نانوذرات به این ترکیبات در مقایسه شکل 11 (ب و ج)، به دلیل افزایش سختی و مدول کششی ترکیبات نانوکامپوزیت و تغییر ریزساختار این ترکیبات به ساختار با مکانیزم شکست ترد، سبب زبری بیشتر سطوح شکست می‌شود. کلوخه‌شدگی شدید نانوذرات در ترکیب R15N6، با کاهش نفوذ میدان‌های تنش نانوذرات در یکدیگر در سراسر ماتریس، سبب جلوگیری از تشکیل ساختار شبکه‌ای، کاهش نقش چقرمه‌کنندگی نانوذرات و ایجاد ریزساختار شکننده در ترکیبات نانوکامپوزیت می‌شود. آثار سطوح کوچک با شکست ترد، در کنار حفره‌های جدایش ذرات لاستیک و ماتریس، سبب افزایش بیشتر زبری سطح می‌شود. مطابق شکل‌های 5 و 8 و با مقایسه نتایج خواص مکانیکی ترکیبات R15N3 و R15N6 در جدول 3، مشخص می‌شود که مقادیر EB و IS در ترکیب با نانوذرات بیشتر (یعنی، ترکیب R15N6) به‌دلایل فوق‌الذکر، کاهش می‌یابند.

مکانیکی (پارامترهای فوق‌الذکر) استفاده می‌شود. محاسبات توابع مطلوبیت در این روش بهینه‌سازی، به کمک روابط (1)، (2) و (3) که به ترتیب، مدل‌های پیش‌بینی نتایج پارامترهای TM، EB و IS هستند و توسط معادلات رگرسیون به دست آمده‌اند، انجام می‌گیرد. به این منظور، توابع مطلوبیت جداگانه از هر پاسخ و تابع مطلوبیت مرکب¹ که حاصل تجمیع پاسخ‌های فوق‌الذکر است با انتخاب فاکتور وزنی² برابر 0.5 در نرم‌افزار تخصصی طراحی آزمایش‌ها، محاسبه شده است. با فاکتور وزنی برابر یک، تابع مطلوبیت به‌صورت خطی خواهد بود. در یک سیستم چندپاسخی، حالت ایده‌آل زمانی است که هر تابع مطلوبیت جداگانه برابر با یک باشد و در این حالت، تابع مطلوبیت مرکب نیز برابر یک است. بیشینه تابع مطلوبیت مرکب در یک سیستم چندپاسخی، از طریق میانگین هندسی توابع مطلوبیت جداگانه محاسبه می‌شود. براساس نتایج به‌دست‌آمده از محاسبات نرم‌افزاری، پیش‌بینی شرایط بهینه و نتایج آنها، در شکل 10 ارائه شده است. مطابق شکل 10، در بیشینه‌سازی همزمان پاسخ‌های TM، EB و IS، به‌ترتیب، با مقادیر 502.4 MPa، 253.9 % و 9.45 KJ/m²، ترکیب بهینه در ازای مقادیر افزودنی‌های SBR و نانوذرات SiC در ماتریس PP، به‌ترتیب، 17.5 و 0.9 wt% و با شاخص مطلوبیت مرکب (D) برابر 0.717، قابل‌دستیابی است (یعنی نانوکامپوزیت با ترکیب PP/17.5% SBR/0.9% SiC).

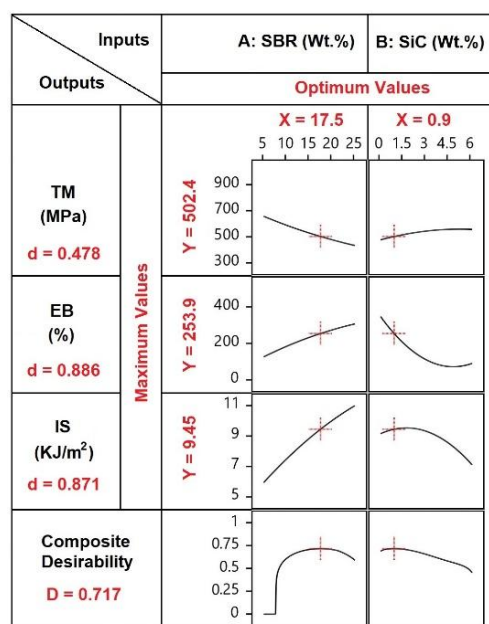


Fig. 10 Optimized conditions in simultaneous Maximizing outputs parameters

شکل 10 شرط بهینه در بیشینه همزمان همه پارامترهای خروجی

نتایج تابع مطلوبیت، نشان‌دهنده نزدیک شدن مناسب تابع مطلوبیت مرکب (0.717) به عدد یک است که بیانگر ایجاد شرایط دستیابی به نتایج قابل‌قبول در همه پاسخ‌هاست. به هر حال، مطلوبیت جداگانه نشان می‌دهد که این شرایط جهت بیشینه‌سازی پارامترهای درصد افزایش طول در شکست (d = 0.886) و استحکام ضربه (D = 0.871) مساعدتر است. درک عمیق این موضوع، یعنی کاربرد هم‌افزای اثر چقرمگی و تقویت‌کنندگی افزودنی‌های لاستیک و نانوذرات در ماتریس PP، با این نتایج قابل‌استنباط است. همچنین، واضح است که با

³ viscosity

⁴ coalescence

¹ composite desirability

² weight factor

مطابق شکل 11 (ب و د)، از مقایسه تصاویر ریزساختار ترکیبات R15N3 و R25N3 و نتایج خواص مکانیکی ترکیبات در جدول 3، مشخص می‌شود که با افزایش درصد وزنی لاستیک SBR در ترکیبات نانوکامپوزیت با مقدار ثابت نانوذرات، ابعاد ذرات لاستیکی به‌طور پیوسته افزایش یافته و سختی و مدول ترکیبات نانوکامپوزیت کاهش می‌یابد. همچنین، طبق نتایج جدول 3، IS ترکیب R25N3 در مقایسه با R15N3، تحت اثر کشش حفره‌ها در بافت ماتریس، ناشی از افزایش مکانیزم تسلیم برشی در فرآیند شکست، قابل افزایش است.

3-4- بررسی رفتار میرایی نانوکامپوزیت‌های PP/SBR/SiC

آزمون DMTA در ترکیبات پلیمری، ابزار آزمایشگاهی قدرتمندی جهت تشخیص میزان تحرکات زنجیره‌های پلیمری است که در اینجا جهت تشخیص اثر لاستیک SBR و نانوذرات SiC بر میزان تحرک زنجیره‌های مولکولی ماتریس PP استفاده شده است. به عبارت دیگر، جهت تشخیص رفتار ترکیبات منتخب تحت اثر بارهای دینامیکی (ارتعاشات مکانیکی)، از آزمون DMTA استفاده شده است. اثر مقایسه‌ای افزودن نانوذرات SiC به ترکیب PP/SBR و بیشتر شدن مقادیر افزودنی‌های لاستیک SBR و نانوذرات SiC در ترکیب مشخصی از نانوکامپوزیت‌های سه‌گانه (یعنی ترکیبات منتخب R15N3، R15N6 و R25N3 طبق جدول 2) بر پارامترهای مدول ذخیره (E') و ضریب میرایی ($\tan \delta$) در آزمون DMTA تحت تغییرات دمایی (از -100 تا 100 °C)، به ترتیب، در شکل 12 (الف و ب) نشان داده شده است.

طبق شکل 12 (الف)، با افزایش درجه حرارت، مدول ذخیره همه ترکیبات (دوگانه PP/SBR و سه‌گانه‌های نانوکامپوزیتی) کاهش می‌یابد. به دلیل تسریع تحرکات زنجیره‌های مولکولی با افزایش دما که منجر به کاهش صلبیت PP می‌شود، همه نمودارها به طرف یک خط واحد همگرا می‌شوند. بر اساس تغییرات پارامتر مدول ذخیره، نانوکامپوزیت‌های R15N3 و R15N6، مدول ذخیره بیشتری را نسبت به ترکیب دوگانه R15، در تمام بازه دمایی نشان می‌دهند. این رفتار، به اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات SiC بر ترکیب ترموپلاستیک الاستومر PP/SBR نسبت داده می‌شود. طبق شکل 12 (الف)، نمونه‌های R15N3 و R15N6، به ترتیب، حدود 9 و 23 درصد افزایش در مدول ذخیره نسبت به ترکیب R15، در دمای محیط (25 °C) نشان می‌دهند که متأثر از خصوصیات فوق‌العاده عالی نانوذرات SiC، از جمله سفتی و مساحت سطح ویژه بالای این ذرات در ترکیب با ترموپلاستیک الاستومر PP/SBR است. همچنین، این افزایش، ناشی از افزایش شدید برهمکنش سطحی ماتریس پلیمری و ذرات لاستیکی در حضور نانوذرات SiC است. مطابق تصاویر SEM نشان داده شده با وضوح بالاتر در مقاله منتشر شده قبلی از این کار تحقیقاتی [30]، نانوذرات SiC، عمدتاً در مرز مشترک PP و SBR، بدون کلوخه‌شدگی درون ماتریس PP توزیع و پراکنده شده‌اند. تغییرات مقدار مدول ذخیره به دست آمده در آزمون DMTA در این ترکیبات نانوکامپوزیت و رابطه بین آنها در دمای محیط، مشابه تغییرات سفتی یا TM این نمونه‌ها در آزمون کشش است (که در بخش‌های قبلی ارائه شده است)، با این تفاوت که، به ترتیب، تحت بار دینامیکی و بار استاتیکی اندازه‌گیری شده‌اند. همچنین در مطالعات گوناگون، به‌طور نمونه، در تحقیقات انجام شده توسط عزیزلی و همکاران [16]، فن و همکاران [31] و کردیرو و همکاران [32]، گزارش شده است که اضافه شدن نانوپرکننده‌ها به ترکیبات پلیمری در تولید نانوکامپوزیت‌ها سبب افزایش مدول ذخیره می‌گردد. بعلاوه، در شکل 12 (الف)، با مقایسه نمونه‌های R15N3 و R25N3، مشخص می‌شود که با اضافه شدن مقدار لاستیک

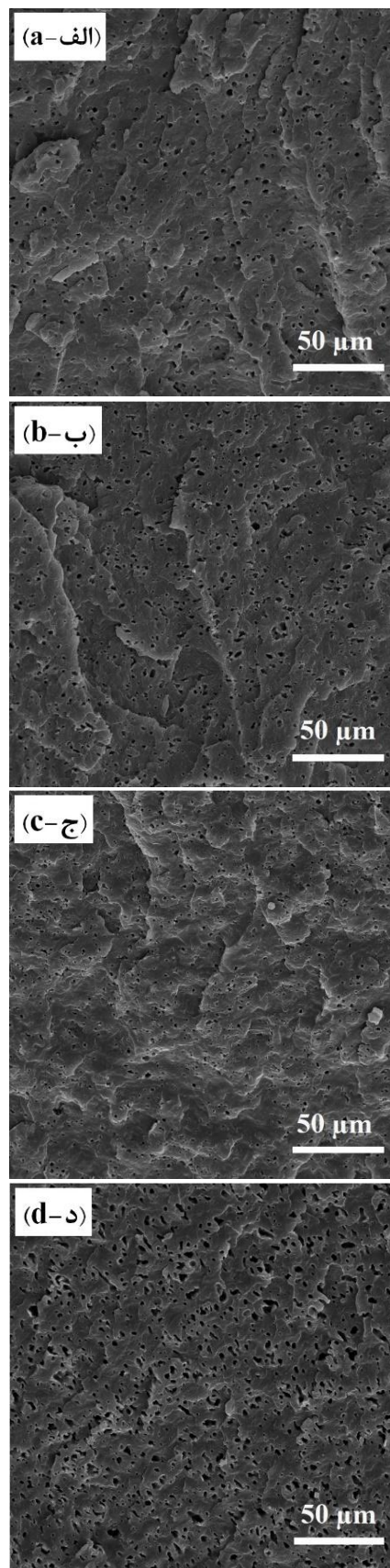


Fig. 11 A comparison of SEM images of cryofractured and etched surfaces in a) R15, b) R15N3, c) R15N6, and d) R25N3

شکل 11 مقایسه تصاویر SEM سطوح شکست تبریدی و لاستیک‌زدایی شده نمونه‌های: (الف) R15، (ب) R15N3، (ج) R15N6 و (د) R25N3

براساس تغییرات پارامتر ضریب میرایی در شکل 12 (ب)، دو نقطه بیشینه از ضریب میرایی در تمام بازه دمایی مشاهده می‌شود که بیشینه موجود در بازه دمایی منفی (از صفر تا -100°C)، مربوط به T_g لاستیک SBR است و بیشینه قرارگرفته در بازه دمایی مثبت (از صفر تا 100°C)، ناشی از T_g ماتریس PP است. لذا، مشاهده دو T_g جداگانه، در همه ترکیبات PP/SBR و نانوکامپوزیت‌های آن، نشان می‌دهد که آنها، یک مخلوط ناسازگار هستند. یعنی به‌طور طبیعی، در یکدیگر اختلاط‌ناپذیرند و با ترکیب PP و SBR، امکان ایجاد یک مخلوط همگن در مقیاس مولکولی وجود ندارد [11]. طبق شکل 12 (ب)، با بررسی تغییرات شدت بیشینه ضریب میرایی در ترکیبات مختلف، قابل‌استنباط است که در دو بیشینه ضریب میرایی، شدت ضریب میرایی ترکیبات سه‌گانه نانوکامپوزیت، بیشتر از ترکیب دوگانه PP/SBR است. طبق نتایج شکل 12 (الف و ب) مشخص می‌شود که ورود همزمان و هم‌افزای لاستیک SBR و نانوذرات SiC در یک ماتریس پلیمری، سبب ایجاد ترکیباتی با ساختار همگن و خواص قابل‌قبول می‌شود، به‌طوری که با ایجاد تعادل بین سفتی و چقرمگی، هر دو فاکتور مدول ذخیره و شدت ضریب میرایی نسبت به ترکیب دوگانه PP/SBR، به‌طور همزمان افزایش می‌یابد. در تحقیقات انجام‌شده توسط فن و همکاران [31] و کردیرو و همکاران [32]، گزارش شده است که با ورود همزمان نانوپرکننده و لاستیک به ماتریس ترموپلاستیک و ایجاد ترکیبات سه‌گانه نانوکامپوزیت، هر دو شاخص مدول ذخیره و شدت ضریب میرایی نسبت به ترکیب دوگانه TPE افزایش می‌یابد.

به‌طوری که پیشتر بیان گردید، در ترکیبات نانوکامپوزیت سه‌گانه، نانوذرات SiC، به‌طور حداکثری در مرز مشترک PP و SBR، بدون کلوخه‌شدگی درون ماتریس PP توزیع و پراکنده شده‌اند. لذا، در ترکیب نانوکامپوزیت R15N3، نانوذرات SiC، عمدتاً درون ماتریس PP و در نقاط پیوند ماتریس PP با ذرات SBR، بدون کلوخه‌شدگی پراکنده شده‌اند و ساختار همگنی ایجاد شده است. ورود نانوذرات در این ترکیب، با ایجاد پیوند قوی با اجزای پلیمری PP و SBR، سبب افزایش چسبندگی بین ماتریس PP و ذرات SBR در مقایسه با ترکیب دوگانه PP/SBR می‌شود. چسبندگی نانوذرات SiC به اجزای ماتریس PP و افزایش چسبندگی بین ماتریس PP و ذرات SBR در ترکیب R15N3، با کاهش تحرک اجزای ماتریس PP در همجواری با ذرات لاستیک SBR و نانوذرات SiC همراه است. کاهش تحرک زنجیره‌های PP همراه با افزایش انرژی شکست پیش از تسلیم در ترکیب R15N3 در دمای محیط [30]، با ایجاد تعادل بین سفتی و چقرمگی در این ترکیب نانوکامپوزیتی مطابق شکل 12 (ب)، سبب افزایش شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g ماتریس PP در ترکیب R15N3 نسبت به ترکیب PP/SBR می‌شود. در ترکیب R15N6، به‌دلیل کلوخه‌شدن نانوذرات SiC، اثر مؤثر نانوذرات در ایجاد ساختار همگن کاهش می‌یابد و به کم‌تر شدن شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g ماتریس PP در این نانوکامپوزیت (یعنی R15N6)، در مقایسه با مقادیر نانوکامپوزیت‌های R15N3 و R25N3 و حتی ترکیب PP/SBR می‌انجامد. مطابق تصاویر SEM نشان داده‌شده با وضوح بالاتر در مقالات منتشرشده قبلی از این کار تحقیقاتی [30، 33]، کلوخه‌شدن نانوذرات در ترکیب R15N6، عمدتاً درون ماتریس PP و دور از ذرات لاستیکی اتفاق می‌افتد. همچنین، کاهش چسبندگی بین نانوذرات SiC و ماتریس PP و افزایش تحرک اجزای ماتریس PP با عامل کلوخه‌شدگی نانوذرات در ترکیب R15N6 (در مقایسه با ترکیب R15N3) به کاهش شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g ماتریس PP می‌انجامد. همچنین، مطابق شکل 12 (ب) قابل‌مشاهده است که شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g ماتریس PP در نانوکامپوزیت R25N3، نسبت به مقدار نانوکامپوزیت R15N3

ترکیبات نانوکامپوزیت با مقدار ثابت نانوذرات SiC، مقدار مدول ذخیره در ترکیب R25N3 در دماهای بالاتر از درجه حرارت T_g ماتریس PP (یعنی محدوده دمایی از 20°C تا 100°C)، دارای مقداری کمتر از نمونه R15N3 و حتی ترکیب دوگانه R15 است. قابل‌توجه است که تغییرات مقدار مدول ذخیره در ترکیب R25N3 نسبت به ترکیبات دیگر در دمای محیط، تقریباً مشابه تغییرات سفتی این ترکیبات در آزمون کشش است. اما، در دماهای حذف‌فاصل بین T_g ماتریس PP تا T_g لاستیک SBR (یعنی از 20°C تا -35°C)، مدول ذخیره در ترکیب R25N3 تقریباً با R15N3 برابری می‌کند. از طرف دیگر، در دماهای کمتر از T_g لاستیک SBR (یعنی محدوده دمایی از -35°C تا -100°C)، مدول ذخیره ترکیب R25N3، به تدریج از نمونه R15N3 افزایش یافته است. دلیل افزایش مدول ذخیره این ترکیب در دماهای پایین، تغییر خواص لاستیک به حالت سخت و شکننده در دماهای کمتر از T_g لاستیک SBR است. وجود حجم بالایی از لاستیک سفت و سخت در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای لاستیک که با ابعاد کوچک در ماتریس PP پراکنده شده است، به مانند نانوذرات سخت SiC و به‌طور هم‌افزا با آنها، سبب تقویت و استحکام ساختار نانوکامپوزیت و افزایش مدول ذخیره ترکیب R25N3، نسبت به R15N3 در دماهای پایین می‌شود. در تحقیقات انجام‌شده توسط فن و همکاران [31]، قابل‌استنباط است که رفتار افزایش مقادیر لاستیک و نانوپرکننده در ترکیبات سه‌گانه نانوکامپوزیت در دماهای پایین‌تر از T_g لاستیک یکسان است و هر دو سبب افزایش مدول ذخیره در این بازه دمایی می‌شوند.

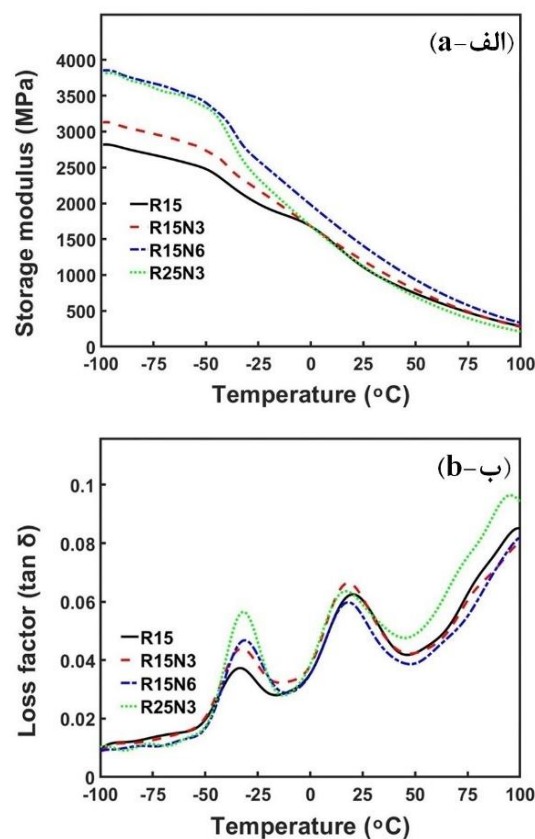


Fig. 12 A comparison of variations in a) storage modulus and b) Loss (or damping) factor of R15, R15N3, R15N6, and R25N3 samples as a function of temperature

شکل 12 مقایسه تغییرات: الف) مدول ذخیره و ب) ضریب اتلاف (یا میرایی) در نمونه‌های R15، R15N3، R15N6 و R25N3 برحسب دما

مقدار لاستیک SBR در ترکیبات نانوکامپوزیت در مقایسه R25N3 و R15N3، سبب افزایش شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g لاستیک در نانوکامپوزیت R25N3 می‌شود. از طرف دیگر، افزایش شدید شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g لاستیک در نانوکامپوزیت R25N3 در مقایسه با مقادیر نانوکامپوزیت‌های R15N3 و R15N6، به دلیل وجود لاستیک بیشتر در این ترکیب و بالا بودن ضریب میرایی لاستیک در مقایسه با سایر ترکیبات پلیمری است. در تحقیقات انجام شده توسط نایر و همکاران [22]، ژائو و همکاران [23] و فن و همکاران [31] گزارش شده است که ورود نانوپرکننده و لاستیک به‌طور همزمان و هم‌افزا به ماتریس ترموپلاستیک و ایجاد ترکیبات سه‌گانه نانوکامپوزیت، سبب افزایش شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g لاستیک در ترکیبات سه‌گانه نانوکامپوزیت نسبت به ترکیب TPE می‌شود. بعلاوه، آنها نشان داده‌اند که بیشتر شدن مقدار لاستیک و نانوپرکننده در ترکیبات سه‌گانه، به افزایش این شاخص می‌انجامد.

اضافه شدن پرکننده‌ها به ترکیبات پلیمری بر پایه PP، عمدتاً ضمن افزایش خواص استحکامی و چقرمگی ماتریس PP، سبب کاهش دمای T_g ماتریس PP نیز می‌شوند [35]. افزودن نانوذرات SiC به ترکیب PP/SBR، علاوه بر بهتر شدن خواص مکانیکی ترکیبات نانوکامپوزیتی، ضمن افزایش شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g ماتریس PP طبق شکل 12 (ب)، سبب جابه‌جایی نقطه بیشینه ضریب میرایی همه ترکیبات نانوکامپوزیت در T_g ماتریس PP به طرف دمای کمتر نیز می‌شود. براساس توضیحات پاراگراف‌های قبلی، عمده نانوذرات SiC، بدون کلوخه‌شدگی در مرز مشترک PP با لاستیک SBR توزیع و پراکنده می‌شوند و چسبندگی ماتریس PP و ذرات SBR را افزایش می‌دهد. در نتیجه آن، تحرک ماکرومولکول‌های PP محدود می‌شود و لذا، بیشینه T_g ماتریس PP در دمای کمتری اتفاق می‌افتد. بعلاوه، با توجه به توضیحات پاراگراف قبل در خصوص ترکیبات R15N6 و R25N3، مشخص می‌شود که مقدار نانوذرات SiC بدون کلوخه‌شدگی در این دو ترکیب که در افزایش چسبندگی بین PP و ذرات لاستیک SBR مؤثر است، بیشتر از مقدار ترکیب R15N3 است. لذا، مقدار جابجایی بیشینه T_g ماتریس PP در این دو ترکیب با عامل محدود شدن تحرک ماکرومولکول‌های PP، مقداری بیشتر از ترکیب R15N3 است. همچنین، در تحقیقات انجام شده توسط فن و همکاران [31]، گزارش شده است که ورود نانوپرکننده در ترکیب TPE سبب جابجایی بیشینه ضریب میرایی در T_g ماتریس PP به طرف دماهای پایین‌تر می‌شود. بعلاوه، بیشتر شدن مقادیر لاستیک و نانوپرکننده در ترکیبات سه‌گانه، به افزایش مقدار این جابجایی می‌انجامد.

همچنین طبق شکل 12 (ب)، بیشتر شدن میزان نانوذرات SiC بدون کلوخه‌شدگی در نانوکامپوزیت‌ها، ضمن افزایش شدت بیشینه T_g لاستیک SBR، سبب جابه‌جایی نقطه بیشینه T_g لاستیک SBR در همه ترکیبات نانوکامپوزیت، به طرف دمای بیشتر در راستای محور درجه حرارت، در مقایسه با ترکیب PP/SBR می‌شود. با ورود نانوذرات SiC به ساختار ترموپلاستیک الاستومر که در مرز مشترک PP و SBR، بدون کلوخه‌شدگی درون ماتریس PP توزیع و پراکنده شده‌اند، حرکت اجزای بافت نرم لاستیکی مجاور با نانوذرات SiC، توسط نانوذراتی که از نظر ابعادی صلب و پایدار هستند، محدود می‌شود. محدودیت حرکت ذرات لاستیکی، سبب حرکت بیشینه T_g لاستیک این ترکیبات به طرف دمای بالاتر می‌شود. همچنین، افزایش جزئی انحراف بیشینه T_g لاستیک در ترکیب R15N6 به طرف دمای بالا نسبت به ترکیب R15N3، به دلیل تجمع بیشتر نانوذرات SiC در مرز ماتریس PP و ذرات لاستیکی در این ترکیب نانوکامپوزیتی است. در تحقیقات انجام شده توسط نایر و همکاران

کاهش یافته است. در ترکیب R25N3، با بیشتر شدن مقدار ذرات لاستیکی در مقایسه با ترکیب R15N3، یکنواختی ابعادی و توزیع ذرات لاستیکی پراکنده، کاهش می‌یابد و منجر به کاهش نظم ساختاری این ترکیب می‌شود [30]. در نتیجه، تحرکات مولکولی ذرات پلیمری افزایش یافته و به کاهش شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g ماتریس PP در نانوکامپوزیت R25N3 نسبت به نانوکامپوزیت R15N3 می‌انجامد. همچنین، با بیشتر شدن مقدار درصد لاستیک در ترکیب R25N3 در مقایسه با ترکیب R15N3، سفتی و چقرمگی همراه با کمتر شدن انرژی شکست پیش از تسلیم در دمای محیط [30]، کاهش می‌یابد. در تحقیقات انجام شده توسط ژائو و همکاران [23]، فن و همکاران [31] و گوا و وانگ [34]، گزارش شده است که ورود نانوپرکننده و لاستیک به‌طور همزمان و هم‌افزا به ماتریس ترموپلاستیک و ایجاد ترکیبات سه‌گانه نانوکامپوزیت، سبب افزایش شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g ماتریس ترموپلاستیک در ترکیبات سه‌گانه نانوکامپوزیت نسبت به ترکیب TPE می‌شود. بعلاوه، آنها نشان داده‌اند که بیشتر شدن مقدار نانوپرکننده (که منجر به کلوخه‌شدگی می‌شود) و مقدار لاستیک در ترکیبات سه‌گانه، به کاهش این شاخص می‌انجامد.

پیوندهای پلیمری ایجاد شده با ذرات لاستیکی و کیفیت اتصال آنها، شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g لاستیک در نانوکامپوزیت‌ها را تعیین می‌کند. مطابق شکل 12 (ب) مشخص می‌شود که شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g لاستیک در ترکیب R15N3، بیشتر از ترکیب دوگانه PP/SBR است. با توجه به توضیحات ارائه شده در پاراگراف قبلی، در ترکیب R15N3، عمده نانوذرات SiC درون بافت ماتریس PP و در مرز مشترک بین ماتریس PP و ذرات SBR، توزیع و پراکندگی شده‌اند. چسبندگی نانوذرات SiC به لاستیک SBR و افزایش چسبندگی بین ماتریس PP و ذرات SBR منجر به کاهش تحرک اجزای لاستیک SBR در همجواری با ماتریس PP و نانوذرات SiC شده و سبب افزایش شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g لاستیک در ترکیب R15N3 در مقایسه با ترکیب PP/SBR می‌شود. بطوریکه پیشتر در مورد ترکیب R15N6 اشاره گردید، کلوخه‌شدن نانوذرات عمدتاً درون ماتریس PP و دور از ذرات لاستیکی اتفاق می‌افتد و اثر منفی کلوخه‌شدگی نانوذرات در مرز بین PP و ذرات SBR ناچیز است. بعلاوه، با بیشتر شدن نانوذرات SiC در ترکیب R15N6 نسبت به ترکیب R15N3، به دلیل کاهش همزمان ابعاد ذرات لاستیکی و فاصله بین‌ذره‌ای آنها، محیط پیرامون ذرات لاستیکی نسبت به سطح درون ذرات افزایش می‌یابد و لذا، نانوذرات SiC بدون کلوخه‌شدگی در اطراف ذرات لاستیکی بیشتر می‌شود. مجموع شرایط فوق‌الذکر، منجر به افزایش چسبندگی ذرات لاستیکی به ماتریس PP با بیشتر شدن نانوذرات SiC می‌شود و سبب بیشتر شدن شدت بیشینه ضریب میرایی در T_g لاستیک در ترکیب R15N6 نسبت به ترکیب R15N3 شده است. در ترکیب R25N3، با بیشتر شدن مقدار لاستیک و افزایش ابعاد ذرات لاستیکی، محیط پیرامون ذرات لاستیکی در مقایسه با مساحت داخلی ذرات لاستیکی، کاهش می‌یابد. اما، با بیشتر شدن مقدار لاستیک در ترکیب R25N3، فاصله بین‌ذره‌ای در ذرات لاستیکی، در مقایسه با افزایش ابعاد ذرات لاستیکی، رشد کمتری دارد [30]. لذا، فضای لازم جهت پراکندگی نانوذرات بدون کلوخه‌شدگی محدود شده و نانوذرات عمدتاً در مرز مشترک بین PP و ذرات لاستیکی بدون کلوخه‌شدگی توزیع می‌شوند. بنابراین، به دلیل کاهش سطح محیطی ذرات لاستیکی و پراکندگی نانوذرات بدون کلوخه‌شدگی در مجاورت سطوح ذرات لاستیکی در ترکیب R25N3، اثر نانوذرات بر افزایش چسبندگی ذرات لاستیکی و ماتریس PP در ترکیب R25N3، بیشتر از ترکیب R15N3 است. در نتیجه، بیشتر شدن

منتخب دارد و در TM و IS دارای اثر مثبت و در EB دارای اثر منفی است.

- طبق نتایج بهینه‌سازی چندمتغیره، در ازای مقادیر بهینه درصد وزنی 17.5 از متغیر ورودی SBR و 0.9 از نانوذرات SiC، پارامترهای خروجی TM، EB و IS به‌طور همزمان، به مقادیر بیشینه خود، به‌ترتیب، 502.4، 253.9 % و 9.45 KJ/m^2 می‌رسند.
- بر اساس تغییرات ضریب میرایی ترکیبات سه‌گانه نانوکامپوزیتی در آزمون DMTA مشخص است که ترکیب R25N3 در بیشتر بازه‌های دمایی، دارای بیشترین مقدار ضریب میرایی در بین ترکیبات منتخب است. اما، ترکیب R15N3 در محدوده دمای محیط، یعنی از -15°C تا 30°C دارای بیشترین مقدار ضریب میرایی است.

5- مراجع

- [1] Arefazar, A., Shokoohi, Sh., "Polymer blends and alloys" In Persian, Amirkabir University of Technology Publications, Tehran, Iran, 2010.
- [2] Mostafapour, A., Naderi, G., Nakhaei, M. R., "Welding Methods for Joining Polymer Nanocomposites in Automobile Applications" In Persian, Polymerization, Vol. 7, No. 1, pp. 3-12, 2016.
- [3] Foroughfard, A., Pourkamali-Anaraki, A., Ghasemi, E., "Comparison of mechanical properties of PP / NANOCCLAY and LLDPE / NANOCCLAY nanocomposites" In Persian, Modares Mechanical Engineering, Vol. 13, No. 5, pp. 83-90, 2013.
- [4] Hajibabazadeh, S., Palahang, M., Razavi-Aghjeh, M., "Effect of morphology development on mechanical properties and fracture behavior of PP/EPDM/SiO₂ blend-nanocomposites", Polymer Testing, Vol. 73, pp. 124-134, 2019.
- [5] Wang, W.Zh., Liu, T., "Mechanical Properties and Morphologies of Polypropylene Composites Synergistically Filled by Styrene-Butadiene Rubber and Silica Nanoparticles", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 109, No. 3, pp. 1654-1660, 2008.
- [6] Khosrokhavar, R., Naderi, G., Bakhshandeh, G.R., Ghoreishy, M.H.R., "Effect of Processing Parameters on PP/EPDM/Organoclay Nanocomposites Using Taguchi Analysis Method", Iranian Polymer Journal, Vol. 20, No. 1, pp. 41-53, 2011.
- [7] Jang, B.Z., Uhlmann, D.R., Sande, J.B.V., "The Rubber Particle Size Dependence of Crazing in Polypropylene", Polymer Engineering Science, Vol. 25, No. 10, pp. 643-651, 1985.
- [8] Hristov, V., Lach, R. Krumova, M., Grellmann, W., "Fracture toughness of modified polypropylene/ poly(styrene-ran-butadiene) blends", Polymer International, Vol. 54, pp. 1632-1640, 2005.
- [9] Liao, C.Z., Tjong, S.C., "Essential work of fracture study on thermoplastic polyolefin filled with silicon carbide nanoparticles", c-Polymers, No. 75, pp. 1-10, 2010.
- [10] Wang, Zh., Guo, Y., Yan, L., Bian, J., Liu, H., Huang, H., Lin, H., Sude, M., Lijun, W., Gu, Z., "Mechanical properties and morphologies of polypropylene composites synergistically reinforced-toughened by styrene-butadiene rubber and graphene oxide nanosheets", Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 33, No. 3, pp. 1-19, 2020.
- [11] Montgomery, D. C., "Design and Analysis of Experiments", John Wiley, New York, 2001.
- [12] Haghnegahdar, M., Naderi, G., Ghoreishy, M.H.R., "Fracture toughness and deformation mechanism of un-vulcanized and dynamically vulcanized polypropylene/ethylene propylene diene monomer/graphene nanocomposites", Composite Science Technology, Vol. 141, pp. 83-98, 2017.
- [13] Liao, C.Z., Tjong, S.C., "Effects of Carbon Nanofibers on the Fracture, Mechanical, and Thermal Properties of PP/SEBS-g-MA Blends", Polymer Engineering and Science, Vol. 51, No. 5, pp. 948-958, 2011.
- [14] Ashenai-Ghasemi, F., Ghasemi, I., Basiri, M., "Experimental analysis of mechanical properties of polypropylene in presence of graphene nano plates and polyolefine elastomer in different manufacturing times", In Persian, Modares Mechanical Engineering, Vol. 15, No. 11, pp. 225-232, 2015.

[22]، ژائو و همکاران [23]، فن و همکاران [31] و مشکریز و درویشی [36] نیز گزارش شده است که ورود نانوپرکننده در ترکیب TPE سبب جابجایی بیشینه ضریب میرایی در Tg لاستیک به طرف دماهای بالاتر می‌شود. بعلاوه، بیشترشدن مقدار نانوپرکننده در ترکیبات سه‌گانه، به افزایش مقدار این جابجایی می‌انجامد. همچنین، در پاراگراف‌های قبلی اشاره شده است که بیشترشدن مقدار لاستیک در ترکیب سه‌گانه، منجر به افزایش اثر نانوذرات بدون کلوخه‌شدگی بر چسبندگی ذرات لاستیک و ماتریس PP می‌شود. در نتیجه، با بیشترشدن مقدار لاستیک SBR در ترکیبات نانوکامپوزیت در مقایسه R25N3 و R15N3، افزایش جزئی انحراف بیشینه ضریب میرایی در Tg لاستیک در ترکیب R25N3 به طرف دمای بالا نسبت به ترکیب R15N3، قابل‌مشاهده است. همچنین، در تحقیقات انجام‌شده توسط نایر و همکاران [22] و گانگ و همکاران [24]، قابل‌استنباط است که بیشترشدن مقدار لاستیک در ترکیبات سه‌گانه، به افزایش مقدار جابجایی بیشینه ضریب میرایی در Tg لاستیک به طرف دمای بالا می‌انجامد.

4- نتیجه‌گیری

در این مطالعه تحقیقاتی، اثر اضافه‌شدن نانوذرات SiC بر ترکیب ترموپلاستیک الاستومر PP/SBR، با ساخت ترکیباتی با درصدی متفاوت از نانوذرات SiC و لاستیک SBR در مخلوط‌کن داخلی و به روش مخلوط ذوبی بررسی شده است. روش طراحی آزمایش‌های CCD در روش RSM، در نرم‌افزار تخصصی جهت بررسی و تحلیل اثرات متغیرهای ورودی به‌صورت جداگانه و همزمان بر منتخبی از خواص مکانیکی شامل TM، EB و IS، به‌عنوان پارامترهای خروجی، استفاده شده است. نتایج تحقیقات ارائه‌شده در این مقاله در زمینه آنالیز ANOVA داده‌های ورودی، بهینه‌سازی چندمتغیره ترکیبات ورودی با بیشینه‌سازی همزمان پارامترهای خروجی و بررسی رفتار میرایی ترکیبات منتخبی از نانوکامپوزیت‌های تولیدی در مقایسه با ترکیب PP/SBR به صورت مختصر گردآوری شده است:

- دقت مدل‌های ریاضی استخراج‌شده برای خواص مکانیکی منتخب، با خطای ناچیز بین پاسخ‌های پیش‌بینی‌شده و نتایج تجربی به‌دست‌آمده در نمودارهای اعتبارسنجی، تأیید می‌شود.
- براساس نمودارهای پیش‌بینی پارامتر TM، مقدار سفتی ترکیبات با افزایش SBR، دارای یک روند همواره نزولی است. همچنین، با اضافه‌شدن مقدار نانوذرات در محدوده تعریف‌شده از صفر تا 6 wt%، روند تغییرات TM، همواره صعودی است.
- طبق نمودارهای پیش‌بینی پارامتر EB، درصد افزایش طول در شکست، با افزایش SBR در ترکیبات نانوکامپوزیت سه‌گانه، دارای روند همواره افزایشی است. از طرف دیگر، با افزایش نانوذرات SiC، مقدار EB در ابتدا، کاهش می‌یابد. اما، با بیشترشدن مقدار درصد نانوذرات SiC، روند افزایشی EB نمایان می‌شود.
- با بررسی نمودارهای پیش‌بینی پارامتر IS، مشخص است که مقاومت ضربه نمونه‌ها با افزایش SBR، به‌طور پیوسته افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، با افزایش مقادیر نانوذرات SiC از صفر تا 6 درصد، مقدار IS نمونه‌ها در ابتدا، افزایشی است و با بیشترشدن مقدار نانوذرات SiC، دارای روند کاهش می‌باشد.
- طبق مدل‌های پیش‌بینی پاسخ‌های خروجی، متغیر ورودی درصد نانوذرات SiC اثرگذاری بیشتری بر تغییرات مقادیر همه خواص مکانیکی

- [32] Cordeiro, S.B., Lunz, J.N., Marques, M.F. "Selective reinforcement of high-impact polypropylene with functionalized fillers", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 53, No. 2, pp. 189-198, 2014.
- [33] Hajibeigi, M., Nakhaei, M.R., Rahi, A., Naderi, G., "The optimization of mechanical properties of polypropylene/styrene butadiene rubber/silicon carbide nanocomposites using response surface methodology", *Polymer Engineering Science*, Vol. 64, No. 9, pp. 4442-4455, 2024.
- [34] Guo, C.G., Wang, Q.W. "Effect of maleic anhydride grafted styrene-ethylene-butylene-styrene (MA-SEBS) on impact fracture behavior of polypropylene/wood fiber composites", *Journal of Forestry Research*, Vol. 18, No. 3, pp. 203-207, 2007.
- [35] Rangari, V., Davis, J. "Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene Polymer Nanocomposites Infused with Sonochemically Coated SiC/SiO₂ Nanoparticles", *Composite Materials*, IntechOpen, 2020.
- [36] Moshkriz, A., Darvishi, R., "Preparation and characterization of polyurethane rubber /polypropylene-based thermoplastics vulcanizates nanocomposites with succinic anhydride intercalated layered double hydroxide", *Polymers and Polymer Composites*, Vol. 30, pp. 1-11, 2022.
- [15] Nouri-Niyaraki, E., Isvandzibaei, M.R., Nouri-Niyaraki, M., "Experimental Study of Tensile and Impact Mechanical Properties in Polymer-Based Hybrid Nanocomposites by Response Surface Methodology", In Persian, *Journal of Aeronautical Engineering*, Vol. 24, No. 2, pp. 137-151, 2022.
- [16] Azizli, M.J., Barghamadi, M., Rezaeeparto, K., Parham, S., "Improvement of mechanical, morphological and thermal properties on PP-enriched graphene oxide/PP-g-MA/EPDM blend compatibilized: PP-g-MA compatibilizer and graphene oxide nanofiller role", *Journal of Polymer Research*, Vol. 29, No. 8, pp. 322-337, 2022.
- [17] Haghnegahdar, M., Naderi, G., Ghoreishy, M.H.R., "Microstructure and Mechanical Properties of Nanocomposite Based on Polypropylene/ Ethylene Propylene Diene Monomer/Graphene", *International Polymer Processing*, Vol. 32, No. 1, pp. 72-83, 2017.
- [18] Tuo, X., Ma, G., Tan, Q., Gong, Y., Guo, J., "A study on dispersions of CB and CNT in PP/EPDM composites and their mechanical reinforcement", *Polymers and Polymer Composites*, Vol. 28, No. 1, pp. 35-44, 2020.
- [19] Hajibabazadeh, S., Razavi-Aghjeh, M.K., Palahang, M. "Study on the fracture toughness and deformation micro-mechanisms of PP/EPDM/SiO₂ ternary blend-nanocomposites", *Journal of Composite Materials*, Vol. 54, No. 5, pp. 591-605, 2020.
- [20] Yang, H., Zhang, X., Qu, Ch., Li, B., Zhang, L., Zhang, Q., Fu, Q., "Largely improved toughness of PP/EPDM blends by adding nanoSiO₂ particles", *Polymer*, Vol. 48, No. 3, pp. 860-869, 2007.
- [21] Liu, L., Wang, Y., Li, Y., Wu, J., Zhou, Z., Jiang, C., "Improved fracture toughness of immiscible polypropylene/ethylene-co-vinyl acetate blends with multiwalled carbon nanotubes", *Polymer*, Vol. 50 No. 14, pp. 3072-3078, 2009.
- [22] Nair, S.T., Vijayan, P., George, S.C., Kalarikkal, N., Thomas, S., "Enhanced mechanical and thermal performance of multiwalled carbon nanotubes-filled polypropylene/natural rubber thermoplastic elastomers", *New Journal of Chemistry*, Vol. 45 No. 11, pp. 4963-4976, 2021.
- [23] Zhao, S., Shangguan, Y., Wu, Q., Li, Z., Zheng, Q., "Toughening mechanism of PP/EPR/SiO₂ composites with superior low-temperature toughness", *Composite Science and Technology*, Vol. 207, pp. 1-9, 2021.
- [24] Gong, L., Yin, B., Li, L.P., Yang, M.B., Xie, B.H., Feng, J.M. "The morphology and mechanical properties of PP/EPDM/nano-CaCO₃ composites: effect of initial mixing state", *Polymer Bulletin*, Vol. 70, pp. 2935-2952, 2013.
- [25] Gu, J., Jia, D.S., Cheng, R.S., "Polypropylene Composite Toughened by a Novel Modified Nano-CaCO₃", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 47, No. 6, pp. 583-589, 2008.
- [26] Nouri-Niyaraki, M., Ashenai-Ghasemi, F., Ghasemi, I., Daneshpayeh, S., "Experimental analysis of graphene nanoparticles and glass fibers effect on mechanical and thermal properties of polypropylene/EPDM based nanocomposites", In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 05, No. 02, pp. 169-176, 2018.
- [27] Naderi, G., Lafleur, P.G., 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.
- [28] Zhong, G.J., Li, Z.M., "Injection Molding-Induced Morphology of Thermoplastic Polymer Blends", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 45, No. 12, pp. 1655-1665, 2005.
- [29] Faker, M., Razavi-Aghjeh, M.K., Ghaffari, M., Seyyedi, S.A., "Rheology, morphology and mechanical properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (PE/EVA) blends", *European Polymer Journal*, Vol. 44, No. 6, pp. 1834-1842, 2008.
- [30] Hajibeigi, M., Nakhaei, M.R., Rahi, A., Naderi, G., "Fracture toughness and deformation mechanism of polypropylene/styrene butadiene rubber/silicon carbide nanocomposites", *Polymer Composites*, Vol. 46, pp. 379-395, 2025.
- [31] Fan, Q., Zhang, J., Wu, Z., Yang, S., Chen, Y., Lu, Y., Zhang, Q., "Great improvement of low-temperature impact resistance of isotactic polypropylene/ethylene propylene diene monomer rubber blends by traces of carbon nanotubes and β -nucleating agents", *Polymers Advanced Technologies*, Vol. 31, No. 3, pp. 508-519, 2020.