



بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت PP/NBR/SiC در حضور سازگارکننده PP-g-MA به منظور بهینه‌سازی مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه

صابر مخدومی، محمدرضا نخعی امرودی*

دانشکده مهندسی مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

* ایمیل نویسنده مسئول: m_nakhaei@sbu.ac.ir

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی

دریافت: ۲۴ اسفند ۱۴۰۳
پذیرش: ۶ مهر ۱۴۰۴

کلیدواژگان:

پلی پروپیلن
آکریلونیتریل بوتادین رابر
کاربید سیلیسیم
نانوکامپوزیت
روش سطح پاسخ

چکیده

هدف از این تحقیق بررسی اثر اجزای نانوکامپوزیت پلی پروپیلن (PP)/نیتریل بوتادین رابر (NBR)/نانوذرات کاربید سیلیسیم (SiC) بر رفتار مکانیکی (مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه) در حضور پلی پروپیلن گرفت شده با مالئیک انیدرید (PP-g-MA)، به عنوان سازگارکننده است. بدین منظور از طرح باکس بنکن (BBD) با سه پارامتر لاستیک NBR (۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی)، نانوذرات SiC (۱ تا ۵ درصد وزنی) و سازگارکننده PP-g-MA (۳ تا ۱۵ درصد وزنی) به منظور طراحی آزمایش (۱۵ آزمایش)، جهت تعیین نمونه‌ها بهره برده شد. به منظور ساخت نمونه‌ها نیز از فرایند اختلاط مذاب استفاده گردید. مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه به ترتیب طبق استاندارد D638 و D256 بررسی شد. نتایج حاصل از منحنی و روش سطح پاسخ (RSM) در حالت کلی کاهش مدول الاستیسیته و افزایش مقاومت به ضربه را همراه با افزایش فاز NBR، از ۱۰ تا ۳۰ درصد، نشان می‌دهد؛ افزایش سازگارکننده از ۳ تا ۱۵ درصد نیز به‌طور پیوسته مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه را بهبود می‌بخشد؛ همچنین افزایش نانوذرات SiC، از ۱ تا ۵ درصد، نیز مدول الاستیسیته را افزایش داده و مقاومت به ضربه را بهبود می‌بخشد. بهینه‌سازی خواص مکانیکی منجر به مقادیر ۲۷۳/۷۵ مگاپاسکال و ۶۹/۰۱ ژول بر متر برای مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه شد که در ترکیب بهینه شامل ۱۷/۶۲ درصد NBR، ۱۵ درصد PP-g-MA و ۴/۴۷ درصد SiC حاصل گردید. با توجه به تاثیر ریزساختار بر خواص مکانیکی مواد، از تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) برای مطالعه ریزساختار به منظور تایید نتایج استفاده گردید.

Investigate of the mechanical properties of PP/NBR/SiC nanocomposite in the presence of PP-g-MA compatibilizer for optimizing the modulus of elasticity and impact resistance

Saber Makhdoumi, Mohammad Reza Nakhaei*

Faculty of Mechanics and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

* Corresponding Author's Email: m_nakhaei@sbu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Received: 14 March 2025

Accepted: 28 September 2025

Keywords:

Polypropylene
Acrylonitrile Butadiene Rubber
Silicon Carbide
Nanocomposite
Response Surface Methodology

Abstract

The purpose of this study is to investigate the effect of the components of the polypropylene (PP)/nitrile butadiene rubber (NBR)/silicon carbide (SiC) nanocomposite on the mechanical behavior (modulus of elasticity and impact resistance) in the presence of polypropylene-grafted- maleic anhydride (PP-g-MA) as a compatibilizer. To achieve this, the Box-Behnken Design (BBD) was initially utilized for experiment design and sample selection; The melt blending process was used for sample preparation. Next, a statistical model was developed using the analysis of variance (ANOVA) table based on experimental data, showing a good level of accuracy compared to the actual results. The results obtained from the Response Surface Methodology (RSM) generally show a decrease in the elastic modulus and an increase in impact resistance with the increase of the NBR phase, ranging from 10% to 30% by weight; As the compatibilizer content increases from 3% to 15% by weight, both the elastic modulus and impact resistance continuously improve; Additionally, increasing the SiC nanoparticles from 1% to 5% by weight increases the elastic modulus and improves impact resistance. Optimization of the mechanical properties resulted in values of 273.75 MPa for the elastic modulus and 69.01 J/m for impact resistance. These values were achieved with the optimal composition, which contained 17.62% NBR, 15% PP-g-MA, and 4.47% SiC by weight. Considering the effect of microstructure on the mechanical properties of materials, scanning electron microscopy (SEM) images were used to study the microstructure to confirm the results.

Please cite this article using:

Makhdoumi S, Nakhaei MR. Investigate of the mechanical properties of PP/NBR/SiC nanocomposite in the presence of PP-g-MA compatibilizer for optimizing the modulus of elasticity and impact resistance. Iranian Journal of Manufacturing Engineering. 2025 Sep 23;12(7):31-48. doi: 10.22034/ijme.2025.512467.2066 [In Persian]

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

۱- مقدمه

ترموپلاستیک‌ها دسته‌ای از مواد مهندسی هستند که به دلیل قابلیت بازیافت، شکل‌دهی به وسیله حرارت، قابلیت فراوری خوب و همچنین نسبت استحکام به وزن مناسب، کاربرد قابل توجهی در صنایع گوناگون یافته‌اند [۱]. یکی از ترموپلاستیک‌های پرمصرف پلی‌پروپیلن^۱ (PP) می‌باشد که به دلیل چگالی پایین در مقایسه با سایر پلاستیک‌ها، مقاومت در برابر شعله و جذب پایین رطوبت در صنایع خودروسازی و بسته‌بندی به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲، ۳]؛ این ماده بر خلاف مزایای ذکرشده، دارای ضعف‌هایی نظیر مقاومت پایین در برابر خراش و سایش و همچنین مقاومت پایین به ضربه (چقرمگی پایین) در دماهای پایین‌تر از دمای شیشه‌ای (T_g) می‌باشد که باعث محدودیت در کاربرد می‌گردد [۴، ۵]. یکی از راهکارهایی که اخیراً به منظور بهبود مقاومت به ضربه در دماهای پایین‌تر از T_g بکار گرفته شده است شامل استفاده از لاستیک‌هایی است که انعطاف‌پذیری وجه مشخصه آن‌ها می‌باشد [۶]. الاستومر آکریلونیتریل بوتادین رابر^۲ (NBR) یکی از انواع لاستیک‌ها می‌باشد که در ترکیب با PP، خواص عملکردی NBR و قابلیت فراوری خوب PP را به‌طور همزمان ارائه می‌دهد [۷]. یکی از ضعف‌های PP فقدان قطبیت در ساختار آن است که در ترکیب با NBR (که ساختاری قطبی دارد) منجر به کاهش چسبندگی در سطح مشترک آن‌ها شده و سبب می‌گردد بهبود خواص به‌طور موثر و مطلوب رخ ندهد [۷، ۸]؛ به منظور افزایش برهمکنش و چسبندگی در سطح مشترک PP و NBR از پلی‌پروپیلن گرفت‌شده با مالئیک انیدرید^۳ (PP-g-MA) به‌عنوان سازگارکننده استفاده می‌شود [۹]. افزودن الاستومر NBR به PP در حضور PP-g-MA نیز دارای محدودیت‌هایی می‌باشد، به‌طوری‌که افزایش محتوای الاستومر، مدول الاستیسیته را کاهش می‌دهد. یکی از راهکارها جهت برطرف نمودن کاهش مدول الاستیسیته استفاده از مواد تقویت‌کننده می‌باشد که به‌واسطه انتقال موثر تنش از زمینه به تقویت‌کننده مدول الاستیسیته را بهبود می‌بخشد [۱۰]. زمانی که از تقویت‌کننده در مقیاس میکرو و نانو استفاده می‌گردد، به دلیل بالا بودن نسبت سطح به حجم، در مقادیر وزنی پایین اثر قابل توجهی بر خواص مکانیکی می‌گذارد [۱۱]. نانوذرات کاربید سیلیسیم (SiC) به دلیل سختی و استحکام بالا یکی از مواد پرکاربرد در ترکیب با ترموپلاستیک/الاستومرها می‌باشد که در دو نوع نانوذرات کروی و نانویسکر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۲-۱۴].

تحقیقات صورت گرفته بر روی بهبود خواص مکانیکی PP با استفاده از الاستومرها و نانوذرات در حالت کلی در دو بخش صورت گرفته است. تحقیقات در بخش اول بر روی بهبود فرایند ساخت به‌واسطه کنترل پارامترهای فرایند و استفاده از سازگارکننده‌ها و عوامل پخت ولکانیزاسیون دینامیکی متمرکز است و در بخش دوم تحقیقات بر روی دستیابی به درصد وزنی بهینه از اجزای تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت به‌منظور دستیابی به خواص مکانیکی بهینه صورت گرفته است.

خدابنده‌لو و همکاران [۱۵]، اثر ولکانیزاسیون و ترتیب اختلاط اجزای نانوکامپوزیت PP تقویت‌شده با الاستومر اتیلن-پروپیلن-دی‌ان-مونومر^۴ (EPDM) و نانولوله کربنی چندجداره^۵ (MWCNT) را در فرایند ساخت مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها اثر مطلوب ولکانیزاسیون را همراه با اثر قابل توجه زمان اختلاط بر مقاومت به ضربه نشان دادند و به این نتیجه رسیدند که کاهش زمان اختلاط می‌تواند سبب تشکیل آگلومره در نانوذرات گردیده و مقاومت به ضربه را کاهش دهد.

گوزوت و همکاران [۱۶] تاثیر سازگارکننده‌های مختلف را بر روی خواص حرارتی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های PP/NBR تقویت شده با اکسید گرافن (GO) و اکسید گرافن عامل دار شده را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) نشان داد که سازگارکننده‌ها به‌طور قابل توجهی پایداری حرارتی را بهبود خواهد داد. آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) نشان داد که افزودن گرافن باعث افزایش دمای ذوب، دمای بلورینگی و درصد بلورینگی PP/NBR خواهد شد. علاوه بر این، بررسی خواص مکانیکی نشان داد نمونه PP/NBR/PP-g-NH₂/GPTMS-GO در مقایسه با سایر نانوکامپوزیت‌های سازگارنده، ازدیاد طول در نقطه شکست و استحکام ضربه بالاتری را دارا خواهد بود.

¹ Polypropylene (PP)

² Acrylonitrile-Butadiene Rubber (NBR)

³ Polypropylene-Graft-Maleic Anhydride (PP-g-MA)

⁴ Ethylene-Propylene-Diene-Monomer (EPDM)

⁵ Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT)

لیم و همکاران [۱۷] اثر قطبیت الاستومر بر ساختار فازی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های PP تقویت شده با نانوذرات خاک-رس را مورد بررسی قرار دادند. الاستومرهای غیرقطبی و قطبی مورد مطالعه به ترتیب پلی اولفین الاستومر (POE) و پلی اولفین الاستومر گرفت‌شده با مالئیک انیدرید (POE-g-MA) بودند. نتایج خواص مکانیکی نشان داد که نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن ترکیب‌شده با POE-g-MA، استحکام ضربه بالاتری دارند اما خواص کششی و خمشی کمتری نسبت به نمونه‌های غیرمالئیک دارند. نتایج XRD نشان داد که ترکیب الاستومرهای قطبی POE-g-MA در نانوکامپوزیت‌های PP، به نفوذ زنجیره‌های PP بین لایه‌های خاک‌رس کمک می‌کند و ساختار کامپوزیتی بهتری را در مقایسه با POE تشکیل می‌دهد. همچنین پخش ذرات لاستیک POE در دو نمونه به صورت یکنواخت بود ولی ذرات لاستیک در نمونه‌های ترکیب‌شده با POE-g-MA، ریزتر بودند. در تحقیقات دیگر در زمینه تقویت خواص مکانیکی PP با استفاده از الاستومرها و نانوذرات، پراکندگی یکنواخت نانوذرات، چسبندگی در سطح مشترک بین فازها به عنوان عوامل مطلوب در بهبود خواص مکانیکی ذکر شده است [۱۸، ۱۹].

استفاده از طراحی آزمایش در تحلیل خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها، به جهت درک اثر متقابل بین فازها و به منظور دریافت اطلاعات جامع از تعداد بهینه آزمایش‌ها، اخیراً مورد توجه قرار گرفته است [۲۰]؛ زیرا در مطالعاتی که آزمایش‌ها بر مبنای تغییر یکی از متغیرهای ورودی و ثابت نگه‌داشتن دیگر متغیرها صورت می‌گیرد اطلاعاتی از اثر متقابل بین فازها ارائه نمی‌دهد [۲۱].

بختیاری و همکاران [۲۲]، استحکام کششی و مقاومت به ضربه را در نانوکامپوزیت PP/NBR تقویت‌شده با نانولوله هالوسیت^۱ (HNT) در حضور PP-g-MA با استفاده از روش طراحی آزمایش مورد بررسی قرار دادند، نتایج اثر مثبت PP-g-MA و HNT بر کاهش اندازه فاز لاستیک را نشان داد که سبب بهبود مقاومت به ضربه تا ۳ درصد وزنی از HNT گردید، همچنین استحکام کششی نیز مشابه مقاومت به ضربه با افزایش HNT تا ۳ درصد وزنی افزایش یافته و در محتوای بالاتر HNT کاهش می‌یابد؛ علت مقاومت به ضربه و استحکام کششی در محتوای بالای HNT تشکیل آگلومره نانوذرات می‌باشد که به عنوان نقاط تمرکز تنش و مستعد شکست عمل می‌کند. سازگارکننده نیز به‌طور پیوسته خواص مکانیکی ذکرشده را افزایش می‌دهد که علت آن در بهبود مقاومت به ضربه و استحکام کششی به ترتیب مربوط به افزایش برهمکنش سطحی بین فاز لاستیک و نانوذره با زمینه می‌باشد؛ افزایش فاز لاستیک نیز، به دلیل ماهیت انعطاف‌پذیر و نرم آن، مقاومت به ضربه را افزایش اما استحکام کششی را کاهش می‌دهد.

با توجه به گسترش استفاده از پلی‌پروپیلن در صنایع مختلف و پتانسیل بالای الاستومر NBR در ترکیب با PP به منظور بهبود مقاومت به ضربه در دمای پایین و نرخ کرنش‌های بالا، استفاده از ترکیب PP/NBR به‌طور چشم‌گیری رو به افزایش می‌باشد؛ اما این ترکیب به ازای بهبود مقاومت به ضربه، خواص استحکام و سفتی را کاهش می‌دهد، در تحقیقات پیشین به بهبود استحکام و سفتی با استفاده از نانولوله‌ها و نانوصفحات پرداخته شده است اما نانوذرات کروی SiC به دلیل سطح آزاد بیشتر، یکی از نانومواد قابل توجه هستند که می‌توانند در درصدهای وزنی پایین، در ترکیب با PP/NBR به منظور بهبود استحکام و سفتی مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به اینکه تا کنون تحقیقی در زمینه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های PP/NBR/SiC صورت نگرفته است در این تحقیق به بررسی اثر فازهای الاستومر NBR و نانوذرات SiC بر مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه در حضور سازگارکننده PP-g-MA پرداخته شده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق از پلی‌پروپیلن تولید پتروشیمی مارون (ایران) با نام تجاری Z30S استفاده شده است. آکریلونیتریل بوتادین رابر (NBR) مصرفی نیز تولید شرکت کومهو^۲ (کره جنوبی) با نام تجاری KNB 35L می‌باشد که مقدار وزنی آکریلونیتریل در ترکیب آن برابر ۳۴ درصد می‌باشد. پلی‌پروپیلن گرفت‌شده با مالئیک انیدرید (PP-g-MA) مصرف‌شده نیز محصول شرکت ایرانی کرانگین می‌باشد که درصد وزنی مالئیک انیدرید در آن برابر ۱/۴ است. نانوذرات کاربید سیلیسیم (SiC) مورد استفاده در این تحقیق نیز ساخت شرکت US-NANO آمریکا با شناسه عددی ۲-۲۱-۴۰۹ است. مشخصات فیزیکی مواد بیان شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

¹ Halloysite Nanotube (HNT)

² Kumho

جدول ۱ مشخصات فیزیکی مواد مورد استفاده در این تحقیق

مقدار	مشخصات فیزیکی و شیمیایی	مواد مصرفی
۰/۹ gr/cm ³	چگالی	PP
۲۵ gr/10min	شاخص جریان مذاب ^۱	
۰/۹۸ gr/cm ³	چگالی	NBR
۴۱ ML	ویسکوزیته (در دمای ۱۰۰ °C)	
۰/۹۰۳ gr/cm ³	چگالی	PP-g-MA
۱۰ gr/10min	شاخص جریان مذاب	
۳/۲۱۶ gr/cm ³	چگالی	SiC
۶۵-۴۵ nm	میانگین اندازه ذرات	
۸۰-۴۰ m ² /gr	سطح ویژه	

۲-۲- آماده‌سازی و ساخت نمونه

ساخت نمونه‌ها در این تحقیق به روش اختلاط مذاب صورت گرفته است؛ در ابتدا به منظور رطوبت‌گیری، نانوذرات SiC به مدت ۲۴ ساعت در کوره خلاء و دمای ۸۰ °C قرار گرفته شدند؛ سپس جهت اختلاط مواد به صورت مذاب از مخلوط‌کن داخلی برابندر^۲ مدل TES-20 استفاده گردید. برای ساخت هریک از نمونه‌ها، پلی‌پروپیلن، الاستومر NBR، سازگارکننده PP-g-MA و نانوذرات SiC به ترتیب و در بازه‌های زمانی دو دقیقه‌ای پس از یکدیگر (پس از ثابت شدن منحنی گشتاور دستگاه) به مخلوط‌کن افزوده شدند. پارامترهای دستگاه نیز مطابق تحقیقات قبلی انتخاب شده است [۱۸]. پس از فرایند اختلاط مواد، به منظور شکل‌دهی نمونه‌ها، از دستگاه پرس داغ ساخت شرکت Toyoseiki کشور ژاپن استفاده شده است. زمان کل پرس داغ برابر ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد که ۶ دقیقه زمان صرف پیش‌گرم کردن مواد و ۴ دقیقه تحت فشار به منظور تثبیت در شکل‌دهی در پرس سرد قرار گرفتند. پارامترهای فرایند در جدول ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱ وسایل مورد استفاده در فرایند ساخت: (الف) میکسر داخلی، (ب) پرس داغ و (ج) پرس سرد

جدول ۲ پارامترهای فرایند

مقدار	پارامترها	فرایند
۱۰	زمان کل اختلاط (دقیقه)	مخلوط‌کن داخلی
۱۸۰	دما (°C)	
۸۰	سرعت دورانی (دور بر دقیقه)	
۶	زمان پیش‌گرم (دقیقه)	پرس داغ
۴	زمان اعمال فشار (دقیقه)	
۱۹۰	دما (°C)	
۰/۵	زمان (دقیقه)	پرس سرد
۱۵	فشار (مگاپاسکال)	

¹ Melt Flow Rate (MFR)

² Brabender internal mixer

۲-۳- طراحی آزمایش

منحنی و روش سطح پاسخ^۱ (RSM) یکی از روش‌های طراحی آزمایش می‌باشد که تاثیر متغیرهای ورودی مستقل را بر متغیرهای وابسته (پاسخ) بررسی می‌کند. در این تحقیق متغیرهای مستقل شامل درصد وزنی فاز الاستومر NBR (%wt NBR)، درصد وزنی نانوذرات SiC (%wt SiC) و درصد وزنی سازگارکننده PP-g-MA (%wt PP.g.MA) می‌باشد؛ متغیرهای وابسته نیز شامل مقاومت به ضربه و مدول الاستیسیته می‌باشد. چنانچه متغیر وابسته با Y نمایش داده شود، بیان ریاضی عبارت ذکرشده به صورت رابطه ۱ خواهد بود [۲۳].

$$Y = f(\%wt NBR, \%wt SiC, \%wt PP.g.MA) \quad (1)$$

رابطه مورد استفاده در طرح باکس بنکن جهت ارتباط بین متغیرهای مستقل و وابسته در رابطه ۲ نشان داده شده است.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_j x_j + \sum \beta_{jj} x_j^2 + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

در رابطه ۲ پارامترهای x ، β_0 ، β_i ، β_{ii} ، β_{ij} و ε به ترتیب بیانگر متغیر مستقل، میانگین مقدار پاسخ، ضریب رگرسیون خطی، ضریب رگرسیون مرتبه دو، ضریب برهمکنش متغیرهای ورودی و مولفه خطای تصادفی می‌باشند. طراحی آزمایش به روش باکس بنکن^۲ (BBD) یکی از طرح‌های منحنی و روش سطح پاسخ می‌باشد که از درونیایی مرتبه دو جهت مدلسازی ارتباط بین متغیرهای مستقل و وابسته بهره می‌برد. مزایای طرح باکس بنکن نسبت به طرح‌های دیگر نظیر طرح مرکب مرکزی^۳ (CCD) مدلسازی ارتباط بین متغیرهای مستقل و وابسته بر مبنای کمترین تعداد آزمایش می‌باشد. تعداد آزمایش‌های حاصل از طرح باکس بنکن از رابطه ۳ محاسبه می‌گردد [۲۴].

$$N = 2K(K - 1) + C_0 \quad (3)$$

پارامترهای N ، K و C_0 در رابطه ۳ به ترتیب بیانگر تعداد آزمایش‌ها، تعداد متغیرهای مستقل و تعداد تکرار آزمایش به ازای سطح میانی پارامترها می‌باشد. از الزامات طرح باکس بنکن نیز می‌توان به برابر بودن سطوح مورد استفاده برای متغیرهای مستقل اشاره نمود. با توجه به اینکه برای نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌پروپیلن در تحقیقات متعددی درصد وزنی فاز لاستیک و نانوذرات به ترتیب در محدوده ۱۰ تا ۳۰ و ۱ تا ۵ درصد وزنی مورد مطالعه قرار گرفته است، در این تحقیق نیز، مشابه تحقیقات قبلی، سطوح آزمایش مطابق جدول ۳ و تعداد آزمایش‌ها بر مبنای طرح باکس بنکن انتخاب شده است [۱۸، ۲۲، ۲۵].

با در نظر گرفتن تکرار آزمایش برابر ۳ برای سطوح میانی آزمایش، مطابق با رابطه ۳ تعداد آزمایش‌ها برابر ۱۵ حاصل می‌گردد. آزمایش‌های پیشنهاد شده توسط طرح باکس بنکن به همراه نتایج بدست آمده از آزمایش تجربی در جدول ۴ نشان داده شده است. در این تحقیق، به منظور تحلیل نتایج از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت^۴ مورد استفاده قرار گرفته است.

جدول ۳ متغیرهای آزمایش و محدوده آن‌ها بر اساس طرح باکس بنکن

متغیرهای مستقل	واحد	نماد اختصاری	پایین (-۱)	میانی (۰)	بالا (+۱)
الاستومر NBR	% وزنی	N	۱۰	۲۰	۳۰
سازگارکننده PP-g-MA	% وزنی	C	۳	۹	۱۵
نانوذره SiC	% وزنی	S	۱	۳	۵

۲-۴- آزمایش‌ها

۲-۴-۱- آزمایش کشش

آزمایش کشش توسط دستگاه سنتام^۵ با نام تجاری STM-50 ساخت کشور ایران مطابق استاندارد ASTM-D638 بر روی نمونه‌های نوع IV در دمای اتاق و نرخ کرنش ۵۰ mm/min صورت گرفت. آزمایش کشش نیز برای هر نمونه ۵ بار تکرار و میانگین نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. نمونه‌های استاندارد آزمایش کشش در شکل ۲-الف نشان داده شده است.

¹ Response Surface Methodology

² Box-Behnken Design

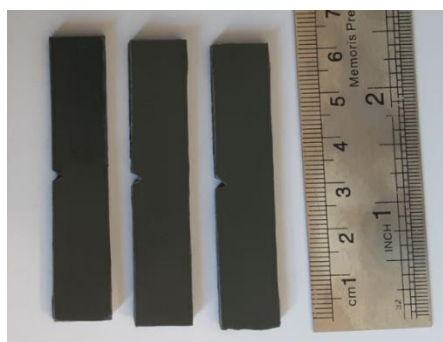
³ Central Composite Design

⁴ Design Expert

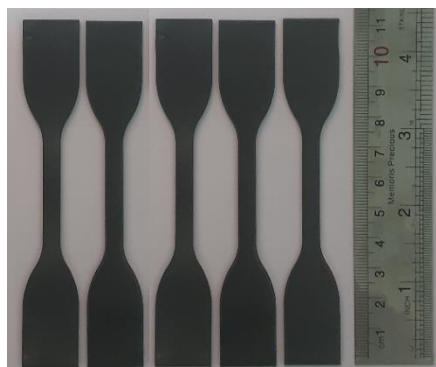
⁵ SANTAM

۲-۴-۲- آزمایش ضربه

آزمایش ضربه در دمای اتاق و توسط دستگاه ZWICH-7206 ساخت کشور آلمان مطابق استاندارد ASTM-D256 صورت گرفت و تمامی نمونه‌ها رفتار شکست کامل را نشان دادند. آزمایش ضربه به منظور اطمینان‌پذیری برای هر نمونه ۳ بار تکرار و میانگین نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. نمونه‌های استاندارد آزمایش ضربه در شکل ۲-ب نشان داده شده است.



(ب)



(الف)

شکل ۲ نمونه‌های آزمایش الف) کشش و ب) ضربه، قبل و پس از آزمایش

جدول ۴ طراحی آزمایش به همراه نتایج تجربی

شماره آزمایش	نام اختصاری	NBR (%wt)	PP-g-MA (%wt)	SiC (%wt)	مقاومت به ضربه (J/m)	مدول الاستیسیته (MPa)
۱	N20C9S3	۲۰	۹	۳	$۶۷/۸ \pm ۰/۲$	$۲۵۳/۵ \pm ۱/۸$
۲	N10C15S3	۱۰	۱۵	۳	$۵۱/۸ \pm ۰/۵$	$۳۰۶/۳ \pm ۲/۳$
۳	N20C15S1	۲۰	۱۵	۱	$۶۳/۳ \pm ۰/۳$	$۲۱۹/۸ \pm ۳/۵$
۴	N20C9S3	۲۰	۹	۳	$۶۷/۹ \pm ۱/۱$	$۲۵۴/۲ \pm ۱/۳$
۵	N30C9S1	۳۰	۹	۱	$۵۷/۵ \pm ۰/۶$	$۱۶۸/۲ \pm ۰/۷$
۶	N30C9S5	۳۰	۹	۵	$۵۸/۷ \pm ۰/۴$	$۲۰۰/۹ \pm ۲/۱$
۷	N20C3S5	۲۰	۳	۵	$۶۲/۹ \pm ۰/۸$	$۲۲۶/۲ \pm ۱/۳$
۸	N30C15S3	۳۰	۱۵	۳	$۶۴/۸ \pm ۰/۹$	$۲۱۱/۲ \pm ۲/۵$
۹	N10C9S1	۱۰	۹	۱	$۴۵/۵ \pm ۰/۵$	$۲۷۰/۸ \pm ۰/۹$
۱۰	N10C9S5	۱۰	۹	۵	$۵۲/۵ \pm ۰/۶$	$۳۱۸/۵ \pm ۲/۷$
۱۱	N20C3S1	۲۰	۳	۱	$۶۰/۷ \pm ۰/۴$	$۱۹۷/۱ \pm ۵/۱$
۱۲	N30C3S3	۳۰	۳	۳	$۵۸/۲ \pm ۰/۷$	$۱۷۱/۴ \pm ۲/۹$
۱۳	N20C9S3	۲۰	۹	۳	$۶۹/۰ \pm ۰/۵$	$۲۵۶/۷ \pm ۱/۶$
۱۴	N10C3S3	۱۰	۳	۳	$۵۰/۰ \pm ۰/۲$	$۲۸۷/۱ \pm ۳/۱$
۱۵	N20C15S5	۲۰	۱۵	۵	$۷۰/۳ \pm ۰/۶$	$۲۷۳/۲ \pm ۲/۴$

۲-۴-۳- بررسی ریزساختار

با توجه به اینکه رفتار مکانیکی مواد تاثیر گرفته از ریزساختار آنها می‌باشد، در این تحقیق عوامل ریزساختاری که سبب بهبود یا تضعیف خواص مکانیکی می‌گردند با استفاده از تصاویر به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترون روبشی^۱ مورد بررسی قرار گرفته است. میکروسکوپ الکترون روبشی مورد استفاده در این تحقیق مدل VEGA ساخت شرکت TSCAN کشور جمهوری چک می‌باشد.



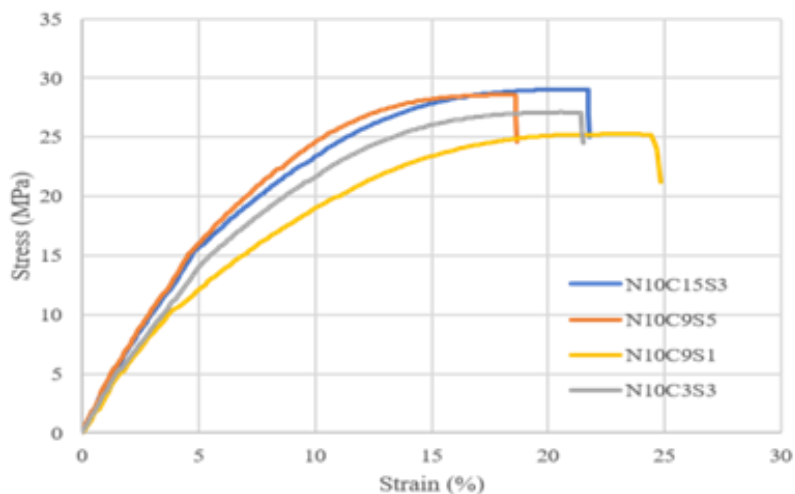
شکل ۳ میکروسکوپ الکترون روبشی مورد استفاده جهت بررسی ریزساختار

نمونه‌ها قبل از بررسی در نیتروژن مایع شکسته شده تا از مکانیزم‌های ناخواسته که در حین شکست ماده به‌وجود می‌آید و بر ریزساختار ماده تاثیر می‌گذارند جلوگیری به عمل آید. پس از آن فاز NBR موجود در نمونه‌ها، به منظور تشخیص فاز الاستومر از زمینه، به روش غوطه‌وری در استون خارج شده و به منظور وضوح بالای تصویر نمونه‌ها با یک لایه نازک از طلا پوشیده شد.

۳- نتایج و بحث

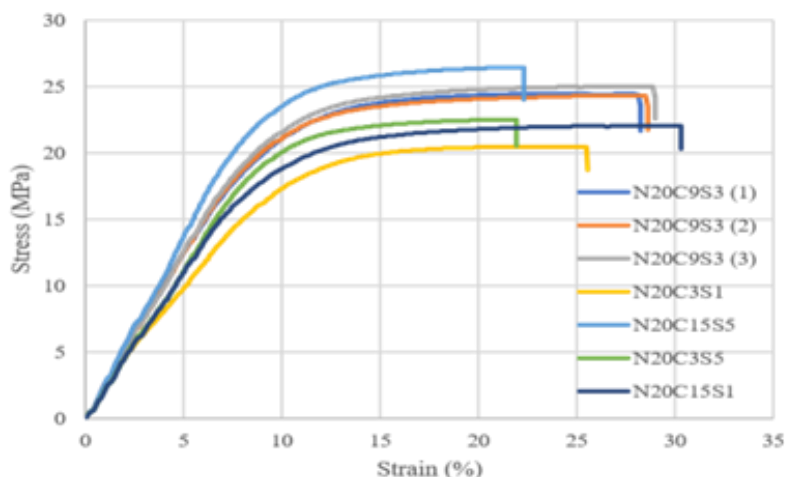
۳-۱- نتایج تست کشش

منحنی تنش کرنش برای نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیت در شکل ۴ نشان داده شده است.

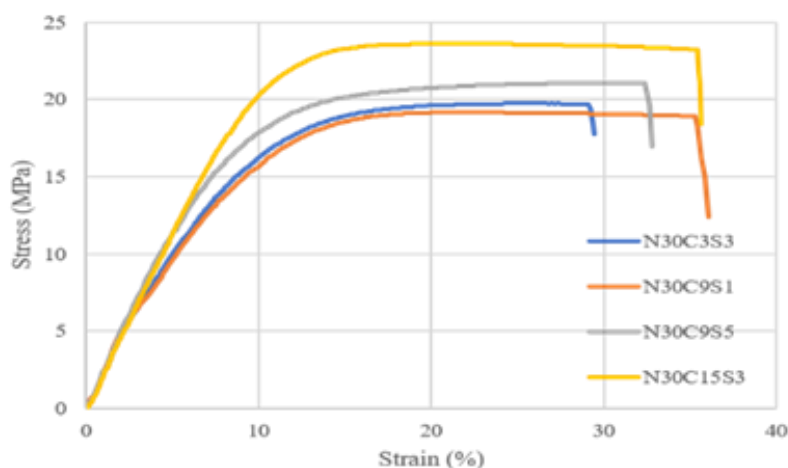


(الف)

^۱ Scanning Electron Microscopy (SEM)



(ب)



(ج)

شکل ۴ منحنی‌های تنش کرنش برای نمونه‌های دارای الف) ۱۰ درصد، ب) ۲۰ درصد و ج) ۳۰ درصد وزنی فاز لاستیک (NBR)

۳-۲- تحلیل واریانس^۱ (ANOVA)

تحلیل واریانس روشی است که پارامترهای مدل را به منظور دستیابی به مدل آماری مناسب در مقایسه با مقادیر تجربی مورد مقایسه قرار می‌دهد؛ از این مقایسه پارامتری به نام ضریب همبستگی (R^2) استخراج می‌گردد که همواره دارای مقداری بین ۰ و ۱ می‌باشد؛ چنانچه ضریب همبستگی برابر ۰ باشد متغیرهای مستقل توانایی توضیح متغیرهای وابسته را ندارند، از طرف دیگر چنانچه ضریب همبستگی برابر ۱ باشد متغیرهای مستقل جهت توضیح متغیر مستقل کافی هستند و می‌توانند به طور دقیق به توضیح متغیر مستقل بپردازند. از نظر آماری مقدار توانایی مجزای هر یک از متغیرهای مستقل و اثرات برهمکنشی آن‌ها بر متغیر وابسته توسط مقادیر P و F مربوطه در جدول آنالیز واریانس بیان می‌گردد؛ به طوری که چنانچه مقدار P برای متغیر مستقلی بیشتر از ۰/۰۵ باشد آن متغیر اثر معناداری بر متغیر وابسته ندارد اما چنانچه مقدار P کمتر از ۰/۰۵ بیان گردد آن متغیر مربوطه اثری معنادار بر متغیر خروجی دارد. از طرف دیگر چنانچه مقدار F برای متغیر مستقلی بیشتر باشد اثر آن متغیر بر متغیر خروجی غالب می‌باشد و اثرگذاری بالاتری در توضیح مدل دارد [۲۱، ۲۶]. نتایج آنالیز واریانس مربوط به مدول الاستیسیته در جدول ۵ نشان داده شده است.

¹ Analysis of Variance

ضریب همبستگی (R^2) برای مدول الاستیسیته در جدول ۵ برابر ۰/۹۹۹۰ گزارش شده است که نشان‌دهنده مناسب بودن مدل در پیش‌بینی مدول الاستیسیته می‌باشد. ضریب همبستگی تعدیل‌یافته نیز برای مدول الاستیسیته در جدول ۵ برابر ۰/۹۹۷۱ گزارش شده است که به دلیل نزدیکی مقدار آن به ضریب همبستگی نشان‌دهنده وجود ناچیز خطاها (پارامترهای غیرموثر) در مدلسازی می‌باشد؛ زیرا ممکن است در مدل‌هایی که متغیرهای مستقل در آن‌ها زیاد است به دلیل بالا رفتن توانایی مدل در برازش مدل با داده‌های تجربی، ضریب همبستگی به صورت مصنوعی افزایش یابد؛ از طرف دیگر ضریب همبستگی پیش‌بینی‌شده در جدول ۵ برابر ۰/۹۸۵۸ گزارش شده است که نشان‌دهنده توانایی مدل در پیش‌بینی مقدار مدول الاستیسیته در دامنه تعریف شده برای درصد‌های وزنی اجزای نانوکامپوزیت و خارج از نقاطی می‌باشد که آزمایش تجربی بر روی آن‌ها صورت گرفته است [۲۷]. در جدول ۵ مقدار P مربوط به عدم برازش کمتر از ۰/۰۵ گزارش شده که اثر معنادار عدم برازش بر متغیرهای خروجی را نشان می‌دهد اما مدل در بخش منحنی‌ها و روش پاسخ سطح از دقت قابل قبولی برخوردار است.

مدل ارائه‌شده برای مدول الاستیسیته بر اساس متغیرهای موثر در رابطه ۴ نشان داده شده است.

$$Elasticity Modulus(MPa) = 267.82 - 5.597 \times NBR + 4.772 \times PP.g.MA + 31.952 \times SiC + 0.0858 \times NBR \times PP.g.MA - 0.1875 \times NBR \times SiC + 0.5062 \times PP.g.MA \times SiC - 0.2958 \times PP.g.MA^2 - 3.7630 \times SiC^2 \quad (4)$$

در رابطه ۴ متغیرهای مستقل NBR، PP-g-MA و SiC به ترتیب درصد وزنی فاز لاستیک، سازگارکننده و نانوذره می‌باشند.

جدول آنالیز واریانس مربوط به مقاومت به ضربه در جدول ۶ نشان داده شده است.

ضریب همبستگی برای مقاومت به ضربه در جدول ۶ برابر ۰/۹۹۶۹ گزارش شده است که نشان‌دهنده مناسب بودن مدل ریاضی در نظر گرفته‌شده برای مقاومت به ضربه می‌باشد و همچنین اختلاف ناچیز ضریب همبستگی تعدیل‌یافته (با مقدار ۰/۹۹۱۴) در مقایسه با ضریب همبستگی نشان‌دهنده وجود ناچیز خطا در مدلسازی بر اساس پارامترهای اثرگذار می‌باشد. رابطه ریاضی ارائه‌شده برای مقاومت به ضربه بر اساس پارامترهای اثرگذار در رابطه ۵ نشان داده شده است.

$$Impact\ resistance(J/m) = 0.56 + 5.067 \times NBR - 0.316 \times PP.g.MA + 6.501 \times SiC + 0.0200 \times NBR \times PP.g.MA - 0.0725 \times NBR \times SiC + 0.1000 \times PP.g.MA \times SiC - 0.1134 \times NBR^2 - 0.8106 \times SiC^2 \quad (5)$$

در رابطه ۵ نیز متغیرهای مستقل NBR، PP-g-MA و SiC به ترتیب درصد وزنی فاز لاستیک، سازگارکننده و نانوذره می‌باشند.

جدول ۵ نتایج آنالیز واریانس برای مدول الاستیسیته

پارامترها	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P	تاثیر موثر
رابطه	۳۰۱۰/۵۸	۹	۳۳۴۴/۶۲	۵۲۹/۷۶	> ۰/۰۰۰۱	دارد
NBR	۲۳۲۲۰/۱۳	۱	۲۳۲۲۰/۱۳	۳۶۷۷/۸۵	> ۰/۰۰۰۱	دارد
PP-g-MA	۲۰۷۰/۴۶	۱	۲۰۷۰/۴۶	۳۲۷/۹۴	> ۰/۰۰۰۱	دارد
SiC	۳۳۱۷/۰۵	۱	۳۳۱۷/۰۵	۵۲۵/۳۹	> ۰/۰۰۰۱	دارد
NBR×PP-g-MA	۱۰۶/۰۹	۱	۱۰۶/۰۹	۱۶/۸۰	۰/۰۰۹۴	دارد
NBR×SiC	۵۶/۲۵	۱	۵۶/۲۵	۸/۹۱	۰/۰۳۰۶	دارد
PP-g-MA×SiC	۱۴۷/۶۲	۱	۱۴۷/۶۲	۲۳/۳۸	۰/۰۰۴۷	دارد
NBR ²	۰/۰۶۹۸	۱	۰/۰۶۹۸	۰/۰۱۱۱	۰/۹۲۰۳	ندارد
PP-g-MA ²	۴۱۹/۷۷	۱	۴۱۹/۷۷	۶۶/۴۹	۰/۰۰۰۵	دارد
SiC ²	۸۳۷/۷۱	۱	۸۳۷/۷۱	۱۳۲/۶۸	> ۰/۰۰۰۱	دارد
باقیمانده	۳۱/۵۷	۵	۶/۳۱			
عدم برازش	۲۵/۹۸	۳	۸/۶۴	۳/۰۵	۰/۰۲۵۶۵	دارد
خطای مطلق	۵/۶۶	۲	۲/۸۳			
مجموع مربعات اصلاح‌شده	۳۰۱۳۳/۱۵	۱۴				

ضریب همبستگی (R^2) = ۰/۹۹۹۰ ضریب همبستگی تعدیل‌یافته (Adjusted) = ۰/۹۹۷۱

ضریب همبستگی پیش‌بینی‌شده (Predicted) = ۰/۹۸۵۸

جدول ۶ نتایج آنالیز واریانس برای مقاومت به ضربه

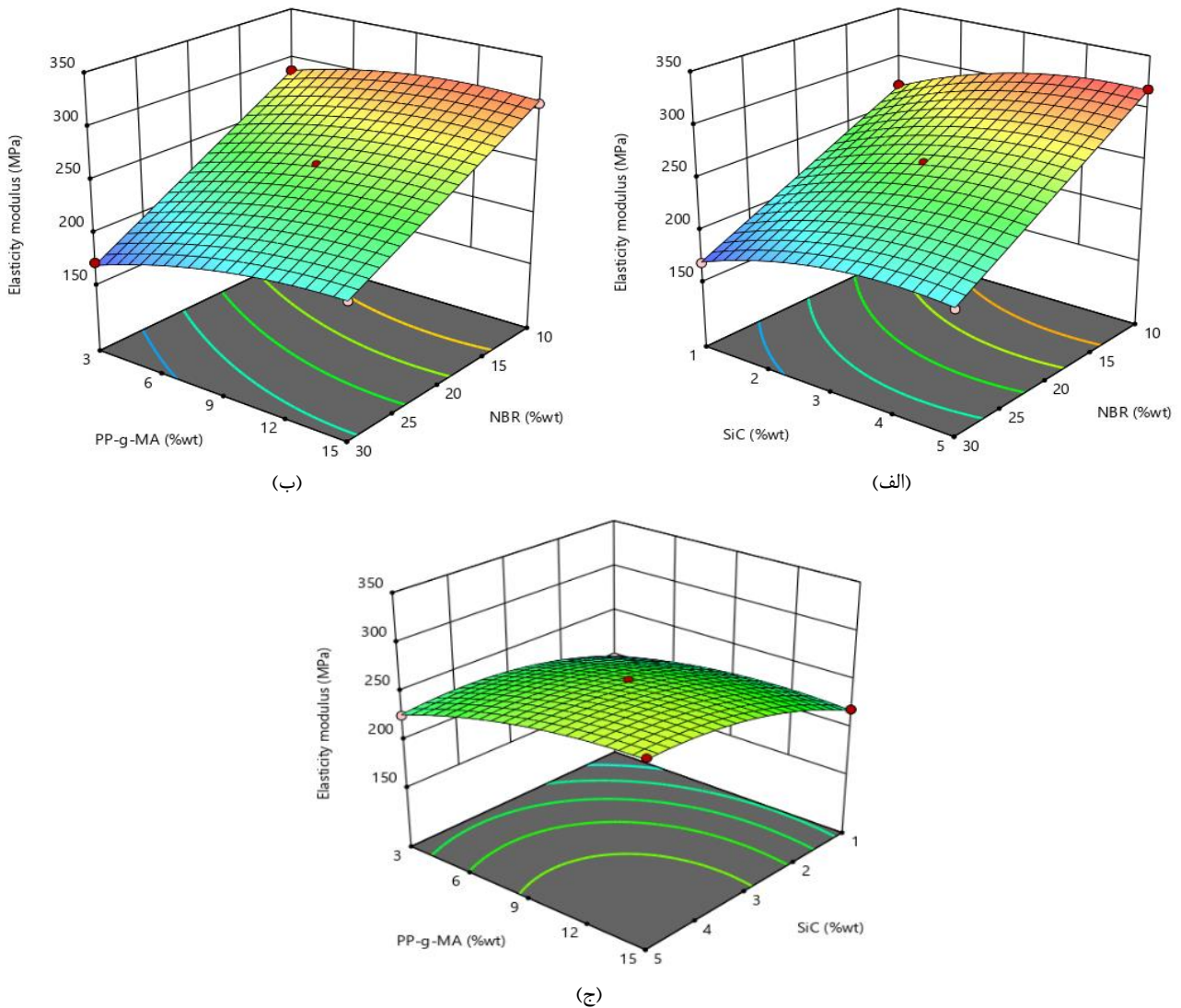
پارامترها	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P	تأثیر موثر
رابطه	۷۹۵/۵۸	۹	۸۸/۴۰	۱۷۹/۹۱	> ۰/۰۰۰۱	دارد
NBR	۱۹۴/۰۴	۱	۱۹۴/۰۴	۳۹۴/۹۴	> ۰/۰۰۰۱	دارد
PP-g-MA	۴۲/۳۲	۱	۴۲/۳۲	۸۶/۱۳	> ۰/۰۰۰۲	دارد
SiC	۳۷/۸۴	۱	۳۷/۸۴	۷۷/۰۳	> ۰/۰۰۰۳	دارد
NBR×PP-g-MA	۵/۷۶	۱	۵/۷۶	۱۱/۷۲	۰/۰۱۸۸	دارد
NBR×SiC	۸/۴۱	۱	۸/۴۱	۱۷/۱۲	۰/۰۰۹۰	دارد
PP-g-MA×SiC	۵/۷۶	۱	۵/۷۶	۱۱/۷۲	۰/۰۱۸۸	دارد
NBR ²	۴۷۹/۱۵	۱	۴۷۹/۱۵	۹۷۵/۲۱	> ۰/۰۰۰۱	دارد
PP-g-MA ²	۱/۵۲	۱	۱/۵۲	۳/۰۹	۰/۱۳۸۹	ندارد
SiC ²	۴۰/۰۱	۱	۴۰/۰۱	۸۱/۴۲	> ۰/۰۰۰۳	دارد
باقیمانده	۲/۴۶	۵	۰/۴۹۱۳			
عدم برازش	۱/۵۷	۳	۰/۵۲۳۳	۱/۱۸	۰/۴۸۹۱	ندارد
خطای مطلق	۰/۱۸۸۶۷	۲	۰/۴۴۳۳			
مجموع مربعات اصلاح‌شده	۷۹۸/۰۴	۱۴				
ضریب همبستگی (R ²) = ۰/۹۹۶۹						ضریب همبستگی تعدیل‌یافته (Adjusted) = ۰/۹۹۱۴
						ضریب همبستگی پیش‌بینی‌شده (Predicted) = ۰/۹۶۶۰

۳-۳-۳- منحنی و روش سطح پاسخ

۳-۳-۱- مدول الاستیسیت

با توجه به اینکه نتایج آماری مربوط به تحلیل واریانس اثر متغیرهای مستقل (درصد وزنی فاز لاستیک، سازگارکننده و نانوذره) بر متغیرهای خروجی (مدول الاستیسیت و مقاومت به ضربه) را به صورت ریاضی بیان می‌کند اما اطلاعاتی درباره چگونگی اثر همزمان متغیرهای مستقل بر متغیر خروجی ارائه نمی‌دهد. اثر متغیرهای مستقل و همچنین نحوه اثر متقابل آن‌ها بر متغیر خروجی در منحنی و روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار می‌گیرد. منحنی و روش سطح پاسخ برای مدول الاستیسیت در شکل ۵ نشان داده شده است. شکل ۵-الف و ۵-ب نشان‌دهنده افزایش مدول الاستیسیت با کاهش درصد وزنی الاستومر NBR می‌باشد، علت آن به انعطاف‌پذیری فاز لاستیک نسبت به فاز زمینه داده می‌شود؛ افزایش فاز لاستیک سبب غالب شدن فاز نرم بر نانوکامپوزیت گردیده و شکل‌پذیری ترکیبات افزایش یافته و به دنبال آن سفتی (مدول الاستیسیت) کاهش می‌یابد [۱۸، ۲۸]، طبق رابطه ۴ نیز با افزایش درصد وزنی NBR از ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی، همزمان با ثابت نگه‌داشتن درصد وزنی نانوذره و سازگارکننده در حالت میانی، مدول الاستیسیت به میزان ۳۴/۹ درصد کاهش می‌یابد. بر خلاف فاز لاستیک، با افزایش درصد وزنی نانوذرات SiC متناظر با شکل ۵-الف و ۵-ج مدول الاستیسیت به طور پیوسته افزایش یافته است که علت آن به ماهیت سفت و سخت SiC نسبت به فاز زمینه و محدود نمودن حرکت زنجیره‌های پلیمری به دلیل نفوذ موثر نانوذرات در بین زنجیره‌های پلیمری مربوط می‌گردد [۲۸]؛ با توجه به اینکه در درصدهای بالای وزنی نانوذرات تشکیل آگلومره صورت می‌گیرد، در محتوای ۵ درصد وزنی از نانوذرات نیز، به دلیل وجود آگلومره، سفتی موضعی افزایش یافته و مدول الاستیسیت بدین ترتیب افزایش می‌یابد اما دیگر خواص استحکامی نظیر استحکام کششی را تضعیف می‌کند [۲۹]؛ تشکل آگلومره در محتوای بالای نانوذرات SiC در شکل ۹ نشان داده شده است. مطابق رابطه ۴ زمانی که درصد وزنی نانوذرات از ۱ تا ۵ درصد وزنی افزایش می‌یابد، با ثابت نگه‌داشتن درصد وزنی فاز لاستیک و سازگارکننده در حالت میانی، مدول الاستیسیت به میزان ۱۸/۶ درصد بهبود می‌یابد. افزودن سازگارکننده (PP-g-MA) نیز طبق شکل ۵-ب و ۵-ج به طور پیوسته مدول الاستیسیت را افزایش می‌دهد که علت آن به افزایش برهمکنش‌های سطحی در سطح مشترک نانوذرات SiC و فاز زمینه نسبت داده

می‌شود که سبب انتقال موثر تنش از زمینه به نانوذرات می‌گردد [۳۰]. افزایش سازگارکننده از ۳ تا ۱۵ درصد وزنی، با ثابت ماندن درصد وزنی NBR و SiC در سطح میانی، مدول الاستیسیته، طبق رابطه ۴، به میزان ۱۴/۱ درصد بهبود می‌یابد.



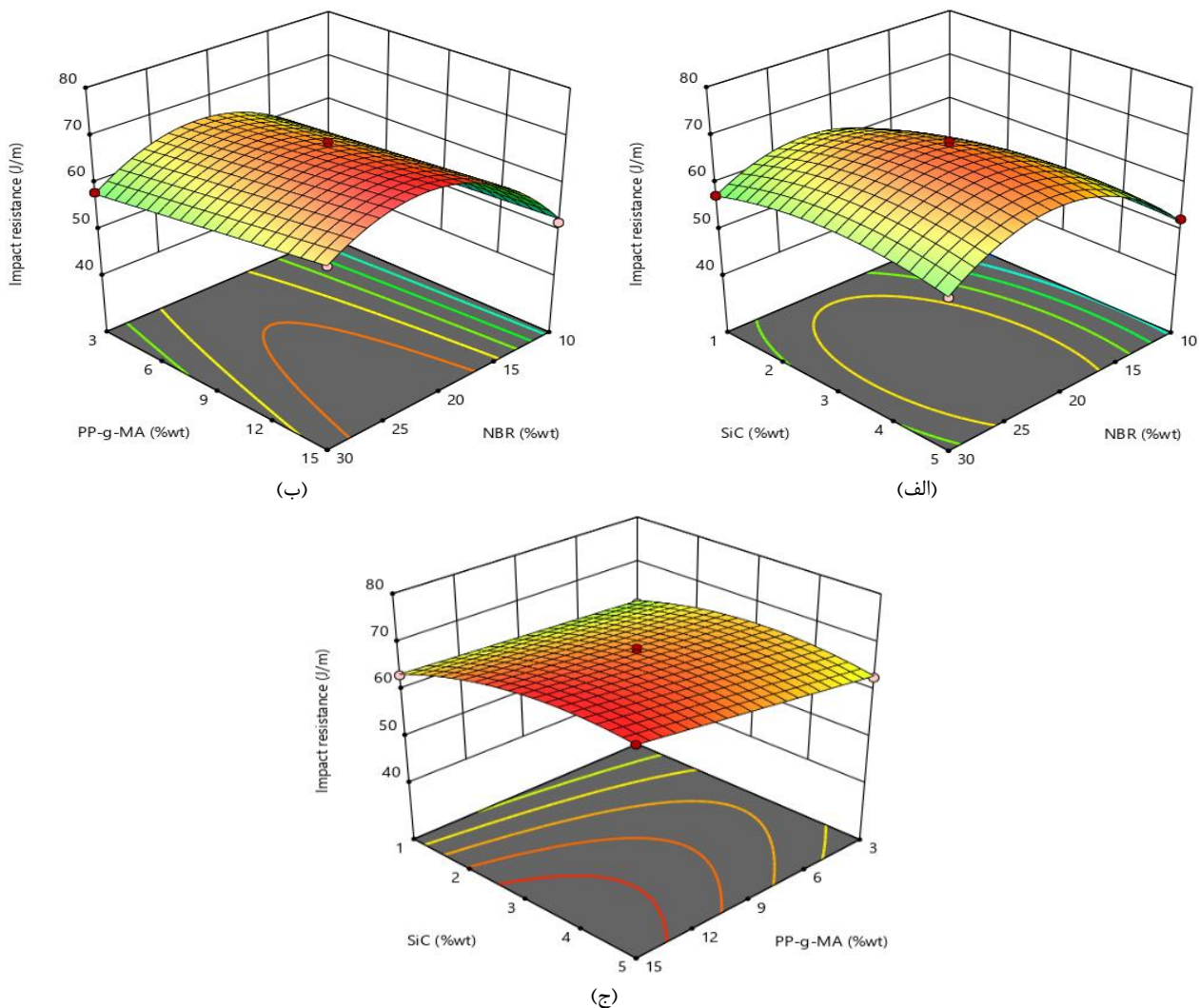
شکل ۵ منحنی و روش سطح پاسخ مربوط به اثر پارامترها بر مدول الاستیسیته در (الف) ۹ درصد وزنی PP-g-MA، (ب) ۳ درصد وزنی SiC و (ج) ۲۰ درصد وزنی NBR

۳-۲- مقاومت به ضربه

منحنی و روش سطح پاسخ مربوط به اثر متغیرهای مستقل بر مقاومت به ضربه در شکل ۶ نشان داده شده است. مطابق شکل ۶-الف و ۶-ب، افزایش فاز لاستیک تا ۲۰ درصد وزنی سبب افزایش مقاومت به ضربه می‌گردد. با توجه به اینکه مقاومت به ضربه معیاری از مقاومت ماده در برابر رشد ناگهانی ترک می‌باشد، با افزایش درصد وزنی فاز لاستیک، شکل‌پذیری نانوکامپوزیت افزایش یافته و در پدیده ضربه، عمده انرژی به جای صرف رشد ترک، در تغییر شکل پلاستیک در اطراف فاز لاستیک تلف شده و نانوکامپوزیت برای شکست نیازمند انرژی ضربه بیشتری می‌باشد، در نتیجه افزایش فاز لاستیک مقاومت به ضربه را تا حد قابل توجهی بهبود می‌دهد [۱۸]. با توجه به شکل ۶-الف و ۶-ب، در محتوای بالای فاز لاستیک (۳۰ درصد وزنی NBR)، مقاومت به ضربه کاهش یافته است؛ علت آن به برهمکنش سطحی ضعیف بین فاز زمینه و لاستیک، به دلیل بزرگ شدن اندازه فاز لاستیک نسبت داده می‌شود؛ زمانی که اندازه فاز لاستیک در ترکیب بزرگ می‌گردد و نمونه تحت بارگذاری ضربه قرار می‌گیرد، نیروی برشی در سطح مشترک زمینه و لاستیک افزایش یافته و جدایش فاز لاستیک از زمینه تسهیل می‌گردد؛ در نتیجه در درصد وزنی بالای فاز لاستیک،

جدایش فاز لاستیک از زمینه یکی از مکانیزم‌های موثر بر کاهش انرژی ضربه می‌گردد [۲۲، ۳۱]. مدل به‌دست آمده از رابطه ۵ بهبود مقاومت به ضربه را با افزایش درصد وزنی فاز لاستیک از ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی، همزمان با ثابت نگه‌داشتن درصد وزنی سازگارکننده و نانوذره در سطح میانی، به میزان ۱۹/۱ درصد پیش‌بینی می‌کند.

افزایش درصد وزنی نانوذره SiC تا ۳ درصد وزنی، مطابق شکل ۶-الف و ۶-ج، مقاومت به ضربه را افزایش داده و پس از آن، در درصد وزنی بالاتر، سبب کاهش در مقاومت به ضربه می‌گردد. علت بهبود مقاومت به ضربه تا ۳ درصد وزنی به پدیده پل‌زنی بین فاز زمینه و نانوذره نسبت داده می‌شود اما در درصد وزنی بالای نانوذره (۵ درصد وزنی SiC) مقاومت به ضربه کاهش یافته که علت آن به تشکیل آگلومره توسط نانوذرات نسبت داده می‌شود زیرا آگلومره‌ها در نانوکامپوزیت به عنوان نقاط تمرکز تنش عمل کرده و از آن جایی که این نقاط مستعد ایجاد ترک در نمونه هستند، مقاومت به ضربه را کاهش می‌دهد [۲۲]. در حالت کلی با افزایش درصد وزنی نانوذرات از ۱ تا ۵ درصد وزنی (با ثابت ماندن درصد وزنی لاستیک و سازگارکننده در سطح میانی) مقاومت به ضربه طبق معادله ۵ به میزان ۷ درصد بهبود می‌یابد.



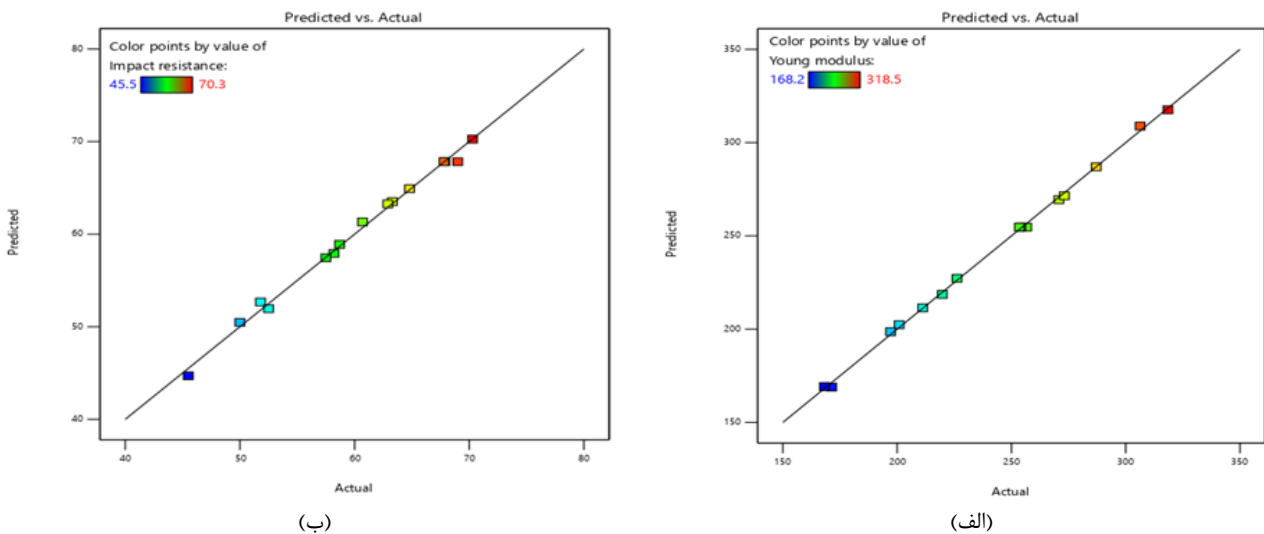
شکل ۶ منحنی و روش سطح پاسخ مربوط به اثر پارامترها بر مقاومت به ضربه الف) ۹ درصد وزنی PP-g-MA، ب) ۳ درصد وزنی SiC و ج) ۲۰ درصد وزنی NBR

همانطور که از شکل ۶-ب و ۶-ج مشخص است، سازگارکننده (PP-g-MA) در محتوای وزنی پایین از فاز لاستیک اثر قابل توجهی بر مقاومت به ضربه ندارد اما در درصدهای بالای وزنی از فاز لاستیک اثر سازگارکننده افزایش یافته و مقاومت به ضربه را تا حد مناسبی بهبود می‌دهد؛ در درصدهای بالای وزنی فاز لاستیک، افزایش سازگارکننده باعث افزایش برهمکنش سطحی بین فاز زمینه و

لاستیک شده و جدایش ناشی از نیروی برشی بوجود آمده در سطح مشترک لاستیک و زمینه را کاهش می‌دهد [۲۲]. با توجه به مدل به‌دست آمده از رابطه ۵، زمانی که فاز لاستیک و نانوذره در سطح میانی قرار دارند، افزایش درصد وزنی سازگارکننده از ۳ تا ۱۵ درصد وزنی، مقاومت به ضربه را به میزان ۷ درصد بهبود می‌یابد.

۳-۴- اعتبار سنجی نتایج

منحنی مقادیر حاصل از مدل در برابر مقادیر تجربی برای مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه در شکل ۷ نشان داده شده است؛ در این شکل هرچه داده‌ها به خط ۴۵ درجه نزدیک‌تر باشند، اعتبار مدل را، در انطباق با داده‌های تجربی، به منظور اطمینان در تحلیل درست اثر متغیرهای مستقل بر متغیرهای وابسته افزایش می‌دهند. در این شکل داده‌ها پراکندگی مناسبی در اطراف خط ۴۵ درجه دارند که نشان‌دهنده برخوردار بودن اعتبار در مدل ریاضی می‌باشد [۲۷].



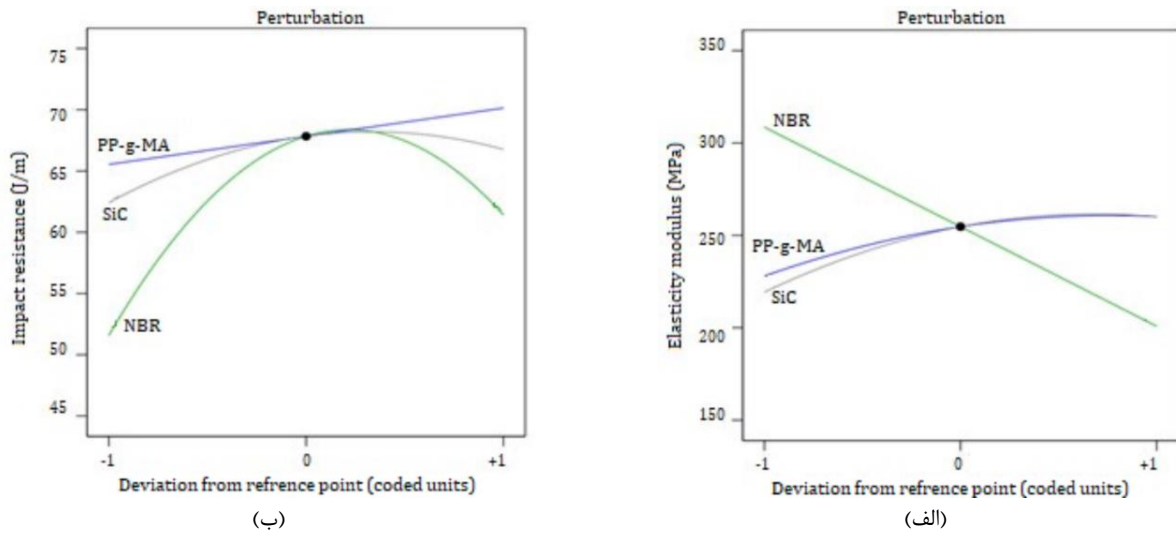
شکل ۷ منحنی پاسخ مدل ریاضی بر حسب مقادیر تجربی برای الف) مدول الاستیسیته و ب) مقاومت به ضربه

۳-۵- بهینه‌سازی خواص مکانیکی

شکل ۸-الف و ۸-ب، به ترتیب اثر مجزای متغیرهای ورودی بر مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه را بر اساس سطوح در نظر گرفته شده برای متغیرهای مستقل (۰، +۱ و -۱)، مطابق با جدول ۳، نشان می‌دهد. اثر افزایش درصد وزنی نانوذره و سازگارکننده بر روی مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه، به صورت مشابه تغییر می‌کند، اما اثر افزایش درصد وزنی فاز الاستومر بر روی مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه رفتار متفاوتی را نشان می‌دهد؛ افزایش درصد وزنی فاز الاستومر مدول الاستیسیته را به طور پیوسته کاهش می‌دهد اما مقاومت به ضربه را تا سطح میانی افزایش داده و در سطوح بالای فاز لاستیک (۳۰ درصد وزنی) مقاومت به ضربه را کاهش می‌دهد. با توجه به این که اجزای نانوکامپوزیت در حالت کلی تاثیر مشابه و یکسانی بر روی مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه ندارند در نتیجه دستیابی به ماده‌ای با خواص مطلوب، نیازمند بهینه‌سازی می‌باشد. در بهینه‌سازی صورت گرفته در این تحقیق، تابع(های) هدف شامل مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه می‌باشد که در ابتدا بهینه‌سازی بر روی هر یک از تابع‌های هدف به صورت مجزا و سپس بهینه‌سازی روی تابع‌های هدف، به صورت همزمان، صورت گرفته است.

مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه بهینه در جدول ۷ نشان داده شده است، در این جدول برای توابع هدف درجه اهمیت سطح ۵ در نظر گرفته شده است. در جدول ۷ تابع مطلوبیت برای مدول الاستیسیته بهینه، مقاومت به ضربه بهینه و بهینه‌سازی همزمان آن‌ها، به ترتیب برابر ۰/۸۸، ۰/۹۴ و ۰/۸۵ حاصل شده است. هرچه تابع مطلوبیت به عدد ۱ نزدیک‌تر باشد، خاصیت بهینه به مقدار بیشینه حاصل از ترکیبات مختلف نزدیک‌تر خواهد بود [۲۷]. جهت اعتبار سنجی مدل به‌دست آمده در بخش ۲-۳، نمونه‌های با درصد‌های پیشنهاد شده در جدول ۷ ساخته شد و آزمون کشش و ضربه انجام شد. نتایج به‌دست آمده در جدول ۷ نشان می‌دهد که نتایج

بدست آمده از نمونه‌های واقعی و مقادیر پیش بینی شده از مدل اختلاف کمی خواهند داشت و مقدار خطا زیر ۵ درصد خواهد بود که این نتایج با نتایج به دست آمده در بخش ۴-۳ مطابقت دارد.



شکل ۸ اثرات مجزای پارامترهای مستقل بر الف) مدول الاستیسیته و ب) مقاومت به ضربه

جدول ۷ بهینه‌سازی تک متغیره و چند متغیره به منظور بهینه نمودن توابع هدف

توابع هدف	NBR (% وزنی)	PP-g-MA (% وزنی)	SiC (% وزنی)	مدول الاستیسیته (MPa)	مقاومت به ضربه (J/m)	تابع مطلوبیت
مدول الاستیسیته	۱۱/۷۲	۱۵	۴/۷۸	مقدار واقعی ۳۱۹/۵۱	مقدار واقعی ۵۶/۸۵	۰/۸۸
				مقدار پیش بینی ۳۱۴/۸۸	مقدار پیش بینی ۵۸/۷۸	
مقاومت به ضربه	۱۸/۹۹	۱۵	۴/۳۷	مقدار واقعی ۲۶۸/۷۶	مقدار واقعی ۷۱/۸۵	۰/۹۴
				مقدار پیش بینی ۲۷۶/۳۴	مقدار پیش بینی ۷۰/۳۰	
مدول الاستیسیته + مقاومت به ضربه	۱۷/۶۲	۱۵	۴/۴۷	مقدار واقعی ۲۸۶/۲۵	مقدار واقعی ۶۵/۸۵	۰/۸۵
				مقدار پیش بینی ۲۸۳/۷۵	مقدار پیش بینی ۶۹/۰۱	

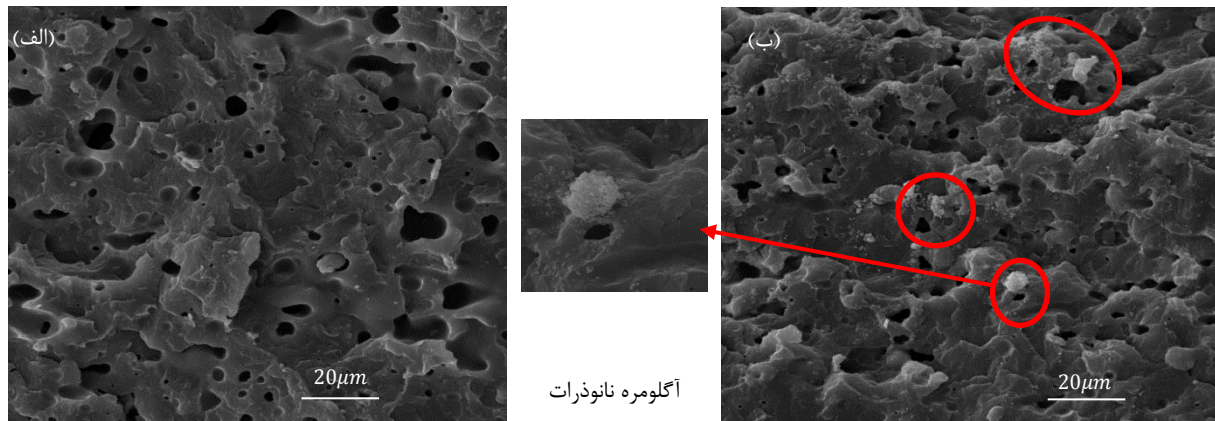
۳-۶- بررسی تأثیر ریزساختار بر رفتار مکانیکی

تفاوت در رفتار مکانیکی مواد تأثیر گرفته از اجزای تشکیل دهنده و ریزساختار آنها می‌باشد؛ به همین علت در مطالعه رفتار مکانیکی مواد، مطالعه ریزساختار بخش اجتناب ناپذیر آنها می‌باشد. تأثیر نانوذره بر ریزساختار با مقایسه نمونه N20C3S5 و N20C3S1 در شکل ۹ نشان داده شده است. با افزایش درصد وزنی نانوذرات SiC از ۱ تا ۵ درصد وزنی، نانوذرات به دلیل انرژی سطحی بالا به یکدیگر پیوسته و تشکیل آگلومره می‌دهند، آگلومره‌ها، که در شکل ۹ با خطوط قرمز مشخص شده‌اند، در نانوکامپوزیت‌های پلیمری به عنوان نقاط تمرکز تنش عمل می‌کنند اما سفتی موضعی را در ماده افزایش می‌دهند که سبب می‌گردد مدول الاستیسیته با افزایش درصد وزنی SiC به طور پیوسته افزایش یابد [۲۲]. حفره‌های سیاه رنگ در شکل ۹ نشان دهنده فاز لاستیک می‌باشد (که به دلیل حل شدن در استون از بین رفته‌اند). اندازه ذرات لاستیک با افزودن نانوذرات SiC کاهش یافته و ذرات لاستیک توزیع پراکنده‌تری را نشان می‌دهند؛ که به افزایش ویسکوزیته مذاب، به دلیل افزودن نانوذرات SiC نسبت داده می‌شود [۱۸].

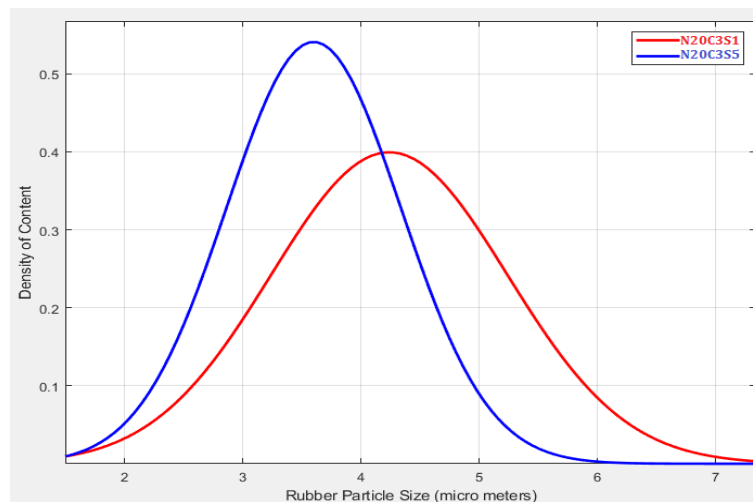
میانگین اندازه ذرات لاستیک در نمونه‌های N20C3S5 و N20C3S1، با استفاده از نرم‌افزار [Image] و رابطه ۶ محاسبه شده است [۳۲]؛ منحنی توزیع نرمال میانگین اندازه ذرات لاستیک در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

$$D_{ave} = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i} \quad (6)$$

میانگین اندازه ذرات لاستیک در نمونه‌های N20C3S5 و N20C3S1 به ترتیب برابر ۴/۳ میکرومتر و ۳/۵ میکرومتر حاصل گردید، همچنین شکل ۱۰ توزیع یکنواخت‌تر ذرات لاستیک در نمونه N20C3S5 را نسبت به نمونه N20C3S1 نشان می‌دهد.

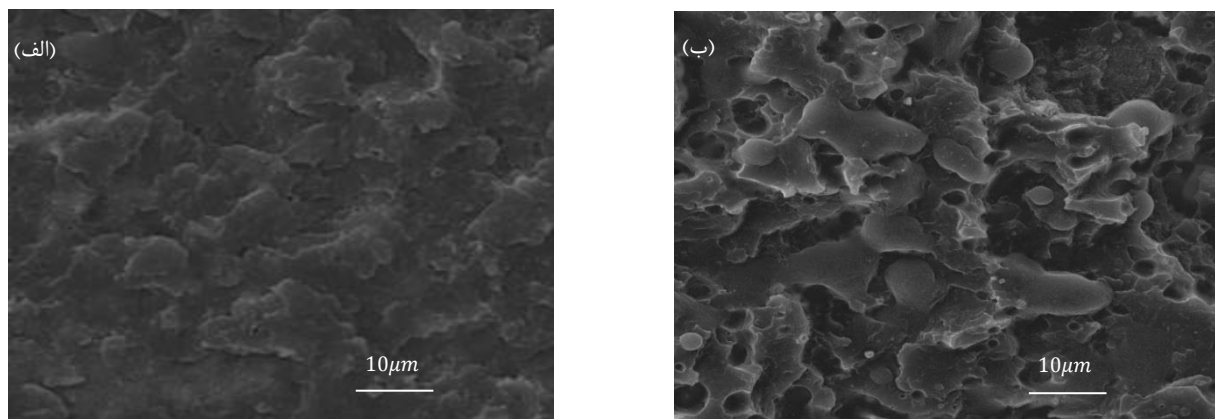


شکل ۹ تصویر SEM از سطوح شکست نمونه‌های الف) N20C3S1 و ب) N20C3S5



شکل ۱۰ منحنی توزیع نرمال اندازه ذرات لاستیک

تصویر ریزساختاری از سطوح شکست نمونه ضربه برای نمونه‌های N10C3S3 و N10C15S3 نیز در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۱۱ قابل مشاهده است، افزایش درصد وزنی سازگارکننده باعث سطح شکست زیر در نمونه می‌گردد در حالی که در درصد وزنی پایین سازگارکننده، سطح شکست نمونه نسبتاً یکنواخت می‌باشد. سطح شکست زیر در نمونه‌های ضربه نشان‌دهنده شکست لایه لایه در نمونه‌ها می‌باشد که به علت برهمکنش موثر بین فاز لاستیک و زمینه به دلیل وجود سازگارکننده اتفاق می‌افتد و مقاومت به ضربه را به طور موثر افزایش می‌دهد. تصویر سطح شکست ضربه مربوط به نمونه N10C3S3 نیز جدایش بیشتر ذرات لاستیک را نسبت به نمونه N10C15S3 نشان می‌دهد [۲۲، ۳۳].



شکل ۱۱ تصویر SEM از سطوح شکست نمونه‌های الف) N10C3S3 و ب) N10C15S3

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به مطالعه خواص مکانیکی (مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه) نانوکامپوزیت PP/NBR/SiC در حضور سازگارکننده PP-g-MA پرداخته شد. در ابتدا مدلسازی آماری بر اساس طرح باکس بنکن صورت گرفت، سپس مدل آماری بدست آمده در مقایسه با نتایج تجربی مورد تجزیه و تحلیل و اعتبارسنجی قرار گرفت که تطابق مناسبی با داده‌های تجربی حاصل گردید؛ پس از آن با استفاده از مدل آماری به دست آمده، بهینه‌سازی تک متغیره و دو متغیره به منظور بیشینه نمودن مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه صورت گرفت. در نهایت به‌طور خلاصه نتایج زیر حاصل گردید:

- افزودن فاز الاستومر NBR باعث بهبود مقاومت به ضربه و کاهش مدول الاستیسیته می‌گردد که علت آن به ماهیت انعطاف‌پذیر این ماده نسبت داده می‌شود. در ترکیب دارای ۹ درصد وزنی سازگارکننده و ۳ درصد وزنی نانوذره، با افزایش درصد وزنی فاز الاستومر از ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی مدول الاستیسیته به میزان ۳۴/۹ درصد کاهش یافته در حالی که مقاومت به ضربه به میزان ۱۹/۱ درصد افزایش یافته است.
- افزودن سازگارکننده PP-g-MA به‌طور پیوسته باعث افزایش مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه شد که علت آن به افزایش برهمکنش سطحی بین فازهای الاستومر و نانوذره با فاز زمینه مربوط می‌شود. افزایش سازگارکننده از ۳ تا ۱۵ درصد وزنی (در ترکیب دارای ۲۰ درصد وزنی الاستومر و ۳ درصد وزنی نانوذره) مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه را به ترتیب به میزان ۱۴/۱ و ۷/۰ درصد افزایش می‌دهد.
- افزودن نانوذره SiC نیز افزایش در مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه را نشان داد، علت آن نیز به ماهیت سفت و سخت آن (برای افزایش مدول الاستیسیته) و کوچک نمودن و توزیع یکنواخت اندازه ذرات لاستیک (برای افزایش مقاومت به ضربه) نسبت داده می‌شود.
- بهینه‌سازی تک متغیره مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه نیز صورت گرفت که مقدار آن‌ها به ترتیب ۳۱۴/۸۸ مگاپاسکال (با مقاومت به ضربه ۵۷/۷۸ J/m) و ۷۰/۳۰ J/m (با مدول الاستیسیته ۲۷۶/۳۴ مگاپاسکال) حاصل گردید. در بهینه‌سازی دو متغیره نیز مقادیر مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه به ترتیب برابر ۲۸۳/۷۵ مگاپاسکال و ۶۹/۰۱ J/m بدست آمد.
- تصاویر ریزساختاری نیز به دلیل اثرگذاری ریزساختار بر خواص مکانیکی (مدول الاستیسیته و مقاومت به ضربه) مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر ریزساختاری اثر مثبت نانوذره SiC بر کوچک نمودن اندازه فاز لاستیک و توزیع یکنواخت آن را نشان داد؛ افزایش برهمکنش الاستومر و زمینه به واسطه وجود سازگارکننده در تصاویر ریزساختاری نیز نشان داده شد.

References

- [1] Harper CA. Modern plastics handbook. McGraw Hill Professional; 2000 Mar 24.
- [2] Greene JP. Automotive plastics and composites: materials and processing. William Andrew; 2021 Jun 23. doi: [10.1016/B978-0-12-818008-2.00004-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818008-2.00004-0)
- [3] Sin LT, Tueen BS. Plastics and Sustainability: Practical Approaches. Elsevier; 2022 Nov 26. doi: [10.1016/B978-0-12-824489-0.00010-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824489-0.00010-6)
- [4] Bles MH, Winkelman GB, Balkenende AR, Den Toonder JM. The effect of friction on scratch adhesion testing: application to a sol-gel coating on polypropylene. Thin Solid Films. 2000 Jan 24;359(1):1-3. doi: [10.1016/S0040-6090\(99\)00729-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00729-4)
- [5] Timsina S. Investigation into mechanical properties to use recycled Polypropylene/Talc composites for car bumper application. Technical Journal. 2019 Jul 1;1(1):54-64. doi: [10.3126/tj.v1i1.27592](https://doi.org/10.3126/tj.v1i1.27592)
- [6] Jalil vand AR, Ghasemi E, Karabi M Azizi H. Using devulcanized EPDM in PP/HDPE/ EPDM ternary blend: mechanical properties and morphology. Iranian Polymer Journal. 2007;16(9):637-644.
- [7] Deepalekshmi P, Visakh PM, Mathew AP, Chandra AK, Thomas S. Advances in elastomers: their blends and interpenetrating networks-state of art, new challenges and opportunities. Advances in Elastomers I: Blends and Interpenetrating Networks. 2013 Mar 30:1-9. doi: [10.1007/978-3-642-20925-3-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-20925-3-1)
- [8] Elmendorp JJ, Schoonenberg GE. Some wetting and adhesion phenomena in polypropylene composites. Polypropylene Structure, blends and Composites: Volume 3 Composites. 1995: 228-262. doi: [10.1007/978-94-011-0523-1_6](https://doi.org/10.1007/978-94-011-0523-1_6)
- [9] Alipour S, Mostafapour A, Laieghi H, Marzec A. Manufacturing and joining PP/NBR blends in the presence of dual compatibilizer and halloysite nanotubes. Nanomaterials. 2022 Dec 22;13(1):49. doi: [10.3390/nano13010049](https://doi.org/10.3390/nano13010049)

- [10] Shirvanimoghaddam K, Balaji KV, Yadav R, Zabihi O, Ahmadi M, Adetunji P, Naebe M. Balancing the toughness and strength in polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering*. 2021 Oct 15;223:109121. doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109121
- [11] Akpan EI, Shen X, Wetzel B, Friedrich K. Design and synthesis of polymer nanocomposites. In *Polymer composites with functionalized nanoparticles*. Elsevier. 2019 Jan 1:47-83. doi: 10.1016/B978-0-12-814064-2.00002-0
- [12] Wang Y, Dong S, Li X, Hong C, Zhang X. Synthesis, properties, and multifarious applications of SiC nanoparticles: A review. *Ceramics International*. 2022 Apr 1;48(7):8882-913. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.12.208
- [13] Abraar SM, Rajhu NM, Vardhan TV, Agrawal A, Saxena KK, Savithiri V, Buddhi D, Senthilvel K, Ramesh B. Experimental Investigation on Metallurgical and Mechanical Properties and Wear Behavior of Al5032/SiC Nanocomposites. *Materials Research*. 2023 Jul 14;26:e20230178. doi: 10.1590/1980-5373-mr-2023-0178
- [14] Ye W, Fu J. Study on the impermeability and microstructure of cement mortar blended with silicon carbide nanowhiskers. *Case Studies in Construction Materials*. 2023 Dec 1;19:e02334. doi: 10.1016/j.cscm.2023.e02334
- [15] Khodabandelou M, Aghjeh MK, Khonakdar HA, Mazidi MM. Effect of localization of carbon nanotubes on fracture behavior of un-vulcanized and dynamically vulcanized PP/EPDM/MWCNT blend-nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2017 Sep 8;149:134-48. doi: 10.1016/j.compscitech.2017.06.003
- [16] Guezout Z, Boubli A, Haddaoui N. Enhancing thermal and mechanical properties of polypropylene-nitrile butadiene rubber nanocomposites through graphene oxide functionalization. *Journal of Polymer Research*. 2023 Jun;30(6):207. doi: 10.1007/s10965-023-03585
- [17] Lim JW, Hassan A, Rahmat AR, Wahit MU. Phase morphology and mechanical properties of rubber-toughened polypropylene nanocomposites: effect of elastomer polarity. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2008 Mar 31;47(4):411-9. doi: 10.1080/03602550801898289
- [18] Gulieva TM, Kurbanova NI. Properties of Metal-Containing Nanocomposites Based on Isotactic Polypropylene and Nitrile Butadiene Rubber. *High Energy Chemistry*. 2023 Dec 57:S320-4. doi: 10.1134/S001814392308012
- [19] Hajibeigi M, Nakhaei MR, Rahi A, Naderi G. The optimization of mechanical properties of polypropylene/styrene butadiene rubber/silicon carbide nanocomposites using response surface methodology. *Polymer Engineering & Science*. 2024 Sep 64(9):4442-55. doi: 10.1002/pen.26859
- [20] Yuangyai C, Nembhard HB. Design of experiments: a key to innovation in nanotechnology. In *Emerging nanotechnologies for manufacturing*. William Andrew Publishing. 2015 Jan 1: 230-254. doi: 10.1016/B978-0-323-28990-0.00008-7
- [21] Ashenai 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/titan dioxide (PP/LLDPE/TiO₂) using response surface methodology. *Polymer Bulletin*. 2016 Jun;73:1741-60. doi: 10.1007/s00289-015-1574-2
- [22] Bakhtiari A, Ashenai F, Ghasemi I, Naderi G, Nakhaei MR. An approach to the optimization of mechanical properties of polypropylene/nitrile butadiene rubber/halloysite nanotube/polypropylene-g-maleic anhydride nanocomposites using response surface methodology. *Polymer Composites*. 2020 Jun;41(6):2330-43. doi: 10.1002/pc.25541
- [23] Ahmadi A, Arab NM, Naderi G, Nakhaei MR. Multi-response optimization of mechanical properties of laser welds of PP/EPDM/clay nanocomposite using response surface methodology based on desirability approach analysis. *Journal of Elastomers & Plastics*. 2021 Jun;53(4):323-46. doi: 10.1177/0095244320933979
- [24] Mirabzadeh R, Parvaneh V, Ehsani A. Experimental and numerical investigation of the generated heat in polypropylene sheet joints using friction stir welding (FSW). *International Journal of Material Forming*. 2021 Sep;14:1067-83. doi: 10.1007/s12289-021-01622-y
- [25] Liao CZ, Tjong SC. Essential work of fracture study on thermoplastic polyolefin filled with silicon carbide nanoparticles. *e-Polymers*. 2010 Dec 1;10(1):075. doi: 10.1515/eploy.2010.10.1.822
- [26] Wang G, Zhang S, Li T, Xu X, Zhong Q, Chen Y, Deng O, Li Y. Application of response surface methodology for the optimization of lead removal from contaminated soil using chelants. *RSC advances*. 2015;5(71):58010-8. doi: 10.1039/C5RA06977G
- [27] Myers RH, Montgomery DC, Vining GG, Borror CM, Kowalski SM. Response surface methodology: a retrospective and literature survey. *Journal of quality technology*. 2004 Jan 1;36(1):53-77. doi: 10.1080/00224065.2004.11980252
- [28] Paran SM, Naderi G, Ghoreishy MH. Microstructure and mechanical properties of thermoplastic elastomer nanocomposites based on PA6/NBR/HNT. *Polymer Composites*. 2017 Sep 38:E451-61. doi: 10.1002/pc.23936

- [29] Ismail H, Tan BK, Suharty NS, Husseinsyah S, Supri AG. Effects of halloysite nanotubes on the properties of polypropylene/(recycled natural rubber gloves)/(halloysite nanotubes composites). *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2016 Dec 22(4):487-91. doi: [10.1002/vnl.21473](https://doi.org/10.1002/vnl.21473)
- [30] Li CQ, Zha JW, Long HQ, Wang SJ, Zhang DL, Dang ZM. Mechanical and dielectric properties of graphene incorporated polypropylene nanocomposites using polypropylene-graft-maleic anhydride as a compatibilizer. *Composites Science and Technology*. 2017 Dec 1;153:111-8. doi: [10.1016/j.compscitech.2017.10.015](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.10.015)
- [31] Hajibabazadeh S, Razavi Aghjeh MK, Palahang M. Study on the fracture toughness and deformation micro-mechanisms of PP/EPDM/SiO₂ ternary blend-nanocomposites. *Journal of Composite Materials*. 2020 Mar 54(5):591-605. doi: [10.1177/0021998319863475](https://doi.org/10.1177/0021998319863475)
- [32] Hejazi I, Sharif F, Garmabi H. Effect of material and processing parameters on mechanical properties of polypropylene/ethylene-propylene-diene-monomer/clay nanocomposites. *Materials & Design*. 2011 Aug 1;32(7):3803-9. doi: [10.1016/j.matdes.2011.03.017](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.03.017)
- [33] Haghnegahdar M, Naderi G, Ghoreishy MH. Fracture toughness and deformation mechanism of unvulcanized and dynamically vulcanized polypropylene/ethylene propylene diene monomer/graphene nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2017 Mar 22;141:83-98. doi: [10.1016/j.compscitech.2017.01.015](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.01.015)