

## Optimization of Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene Reinforced with Natural Rubber-Perlite Nanoparticles Using Response Surface Method

Research Article

Hadi Soleymani<sup>1</sup>, Abdolhossein Fereidoon<sup>2</sup>, Alireza Albooyeh<sup>3</sup>, Mohammad Reza Nakhaei<sup>4</sup> **DOI:** 10.22067/jmme.2023.80165.1092

### **1-Introduction**

Nowadays, polymers such as polypropylene (PP) are used in various industrial and engineering applications. Since these materials have advantages such as easy molding, low price, the ability to be recycled several times, and having good mechanical and thermal properties, they have been noticed by researchers. Some disadvantages of PP, such as low fracture toughness and as a result, reduced tensile and impact strength, caused researchers to improve the mentioned characteristic by adding different nanoparticles to this material. Recently, the use of pearlite nanoparticles has gained attention due to having suitable mechanical and microstructural properties. Perlite nanoparticles are one of the silicate reinforcements whose combination with elastomer thermoplastics causes the formation of strong intermolecular bonds between phases and increases the tensile strength of nanocomposite samples. For this purpose, sahraian et al. investigated the mechanical and microstructural properties of low-density polyethylene

reinforced with pearlite nanoparticles prepared by the melt mixing method. The results showed an increase in the tensile strength, young's modulus, flexural strength and flexural modulus of the nanocomposite compound prepared from 9 wt.% of pearlite nanoparticles and a decrease in the change in length to fracture and its impact strength compared to pure polyethylene. The addition of specific weight percentage of rubber materials to the polymer matrix increases the flexibility of the samples. Due to the wide use of natural rubber (NR) in industries and benefiting from its very high elasticity caused the addition of this material to polymer matrices, it caused the property of elongation at break of the matrix has been increased well and the elastic resistance against the tensile force applied to the sample is higher.

### 2- Experimental Study

Polypropylene (PP) grade RP340N product of Jam

Petrochemical Company, natural rubber (NR) made in Malaysia with grade of SMR20 and perlite nanoparticles were used to produce nanocomposite samples. At the beginning of the manufacturing process, polypropylene and perlite nanoparticles were placed in an oven at 80 °C for 24 hours to remove possible moisture. After that, according to the specific weight percentages of materials, an internal mixer with two rotating rotors was used to mix the ingredients under a temperature of 180 °C and a screw speed of 60 rpm for 12 minutes. Finally, a hydraulic hot press was used to produce plates with dimensions of  $150 \times 150 \times 3.2$  mm to press the molten mixture obtained in the previous step under a pressure of 150 bar and a temperature of 185 °C for 15 min.

In this article, the test method is designed based on two material parameters, which include the weight percentage of natural rubber (N) and the weight percentage of pearlite nanoparticles (P). The test design matrix was prepared by the design expert version 12 software using the response surface method (RSM) based on the central composite design (CCD). Table 1 shows the test design matrix for 12 samples with different weight percentages.

Table 1- Sample coding

| Row | Sample name | N (wt.%) | P (wt.%) |
|-----|-------------|----------|----------|
| 1   | PP70/N30/N0 | 70       | 30       |
| 2   | PP65/N30/N5 | 30       | 5        |
| 3   | PP65/N30/N5 | 30       | 5        |
| 4   | PP65/N30/N5 | 30       | 5        |
| 5   | PP61/N30/N9 | 30       | 9        |
| 6   | PP69/N30/N1 | 30       | 1        |
| 7   | PP45/N50/N5 | 50       | 5        |
| 8   | PP85/N10/N5 | 10       | 5        |
| 9   | PP53/N40/N7 | 40       | 7        |
| 10  | PP57/N40/N3 | 40       | 3        |
| 11  | PP73/N20/N7 | 20       | 7        |
| 12  | PP77/N20/N3 | 20       | 3        |

In this study, by use of the ASTM D638 standard,

<sup>\*</sup>Manuscript received: September 1, 2022, Revised, January 22, 2023, Accepted,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> MSc. Student, Faculty of Mechanical Engineering, Semnan University.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Corresponding Author: Professor, Faculty of Mechanical Engineering, Semnan University. **Email**: afereidoon@semnan.ac.ir.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Associate Professor, School of Engineering, Damghan University.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Assistance Professor, Faculty of Mechanics and Energy, Shahid Beheshti University.

dumbbell-shaped tensile test samples were cut by a laser machine (CNC) from square plates. Then, the samples were stretched separately at a temperature of 25 °C and at a speed of 5 mm/min by using of santam tensile test machine. Also, to reduce the percentage of errors, increase the accuracy of the results and give validity to the laboratory data, these tests repeated at least 3 times for each sample and the averages of results was extracted.

#### **3-Result and discussion**

According to the diagrams (a) two-dimensional and (b) three-dimensional surface response method predicted for the tensile strength values in Figure 1, it can be concluded that both material variables affect the tensile strength value of the PP/NR/Perlite nanocomposite combination. Thus, by keeping the weight percentage of pearlite nanoparticles constant during the mixing process and increasing the weight percentage of natural rubber, the tensile strength can be reduced. For example, when using perlite with 3 wt.% and increasing the amount of natural rubber from 20 to 40 wt.%, the tensile strength value decreased from 8.92 to 7.61 MPa. However, the upward trend of tensile strength was created in the condition that the weight percentage of natural rubber was constant at 20 and the amount of pearlite nanoparticles increased from 3 to 6.72 wt.% and its value was determined to be 10.41 MPa. According to these results, we can understand the importance of the selected values for the material variables in order to maximize and minimize the mechanical properties, the behavior of the phases and the interface between them in the prepared nanocomposite.

Diagrams in Figure 2, it can be seen that the maximum value obtained for the elongation at break in the sample made of 3 wt.% of pearlite nanoparticles and 40% by weight of natural rubber is 87.81%. Also, if the both amounts of natural rubber and perlite weight percentages increased simultaneously, the maximum value of elongation at break gradually decreased. So that, the values of elongation at break for PP85/N10/N5, PP73/N20/N7, PP77/N20/N3 and PP61/N30/N9 was 38/47, 47/88, 52/15 and 53.86%, respectively. The reason for this issue can be considered to be the reduction of the amount of rubber used in the base composition, which has caused a decrease in elasticity and, as a result, a decrease in the amount of elongation at break. in addition to, the decrease in the amount of elongation at break of the material for the PP61/N30/N9 sample is due to the accumulation and lumpiness of nanoparticles in the polymer matrix phase, which causes the formation of stress concentration points in the microstructure of the sample and the reduction of its strength at the moment of elongation at break.

The mapping images in figure 3 for two samples PP65/N30/N5 and PP61/N30/N9, shows the proper distribution of pearlite nanoparticles in the polymer base phase in the sample PP65/N30/N5, which increases the tensile strength by 38.83% compared to the sample without nanoparticle. Also, the lumpiness of pearlite nanoparticles has occurred in the PP61/N30/N9 sample, which shows the concentration of nanoparticles in different areas of the base phase. This leads to the

formation of stress concentration points in the sample and ultimately a 28.92% reduction in the elongation at break the material.



Figure 1- Diagram of a) 2D b) 3D of the effect of interaction parameters on tensile strength



Figure 2- Diagram of a) 2D b) 3D of the effect of interaction parameters on elongation at break



Figure 3- Mapping images of the fracture surface of nanocomposite samples a) PP65/N30/N5 and b) PP61/N30/N9

#### 4- Conclusion

The results obtained from the tensile test and response surface method showed that:

- Considering the very closeness of the experimental results with the answers obtained from the mathematical model for two tensile properties containing tensile strength and elongation at break, it can be said that the results are highly accurate and the R<sup>2</sup> values for these two properties 0.9821 and 0.9984 were reported respectively.
- The results of multi-variable optimization proved that in the conditions where the amounts of natural rubber and pearlite nanoparticles are 35.268 and 4.046% by weight, respectively, both mechanical properties are simultaneously at their maximum value. The tensile strength was 8.332 MPa and the elongation at break was 74.38%.



# مهندسی متالورژی و مواد





# بهینهسازی خواص مکانیکی و ساختاری پلی پروپیلن تقویت شده با تر کیب لاستیک طبیعی- نانوذرات پرلیت با استفاده از روش سطح پاسخ<sup>\*</sup>

مقاله پژوهشی

مادى سليمانى <sup>(۱)</sup> عبدالحسين فريدون <sup>(۲)</sup> عليرضا ألبويه <sup>(۳)</sup> محمدرضا نخعى امرودى <sup>(۴)</sup> DOI: 10.22067/jmme.2023.80165.1092

**واژدهای کلیدی** پلی پروپیلن، لاستیک طبیعی، نانوذرات پرلیت، نانوکامپوزیت، ریزساختار، روش سطح پاسخ.

### Optimization of Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene Reinforced with Natural Rubber-Perlite Nanoparticles Using Response Surface Method

Hadi Soleymani Abdolhossein Fereidoon Alireza Albooyeh Mohammad Reza Nakhaei

**Abstract** In this research, the tensile properties of polypropylene/natural rubber composite reinforced with perlite nanoparticles produced using a biaxial internal mixer were studied. The mathematical modeling of analysis of variance using the surface response method was used to confirm the experimental results. The role of each materials variable and the weight percentage of natural rubber and pearlite nanoparticles on the tensile properties of the new nanocomposite samples was investigated. It was observed that the values of tensile strength and elongation at break by increasing the amount of natural rubber from 20 wt.% to 40 wt.% and the constant amount of perlite nanoparticles at 3 wt.%, decreased by 14.68% (from 8.92 to 7.61 MPa) and increased by 72% (from 51.05% to 87.81%), respectively. The results obtained from the parameters optimization showed that the maximum values of tensile strength and elongation at break are 8.332 MPa and 74.38% was obtained in the sample with 3.268 wt.% of natural rubber and 4.046 wt.% of perlite nanoparticles, respectively. The scanning electron microscope images showed the positive effect of adding nanoparticles to the polypropylene/natural rubber composite due to the reduction in the size of the elastomeric phase and as a result, the increase in the tensile strength of the composite samples. Also, the proper dispersion of nanoparticles in the polymer matrix phase occurred in the sample with 5 wt.% of perlite nanoparticles and 30 wt.% of natural rubber. However, with increasing the weight percentages of nanoparticles up to 9 wt.%, some agglomerations of pearlite nanoparticles were observed in the thermoplastic phase.

Key Words Polypropylene, Natural Rubber, Perlite Nanoparticles, Nanocomposite, Microstructure, Response Surface Method.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استاد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه سمنان، سمنان.

- (۳) دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه دامغان، دامغان.
- (۴) استادیار، دانشکده مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران.

Email: afereidoon@semnan.ac.ir

<sup>\*</sup> تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱۰/۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱۲/۲۱ میباشد.

<sup>(</sup>۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه سمنان، سمنان.

### مقدمه

امروزه از پلیمرهایی نظیر پلی پروپیلن (PP) در مصارف صنعتی و مهندسی، استفادههای گوناگونی می شود. از آنجایی که این مواد مزيتهايي مانند قالب گيري آسان، ارزان بودن، قابليت بازيافت چند باره و بهرهمندی از خصوصیات مکانیکی و حرارتی خوب را دارا هستند، مورد توجه محققان قرار گرفتهاند [1,2]. برخی از معایب پلی پروپیلن از قبیل پایین بودن چقرمگی شکست و کاهش استحکام کششی و ضربهای آن، سبب شد تا پژوهشگران با افزودن نانوذرات مختلف به این ماده، خصوصیات مذکور را بهبود دهند. اخیرا استفاده از نانوذرات پرلیت به واسطه برخورداری از خواص مکانیکی و ریزساختاری مناسب، مورد توجه قرار گرفته است [3,4]. نانوذرات پرلیت از تقویتکنندههای سیلیکاتی هستند که ترکیب آنها با ترموپلاستیکالاستومرها باعث شکل گیری پیوندهای مستحکم بین مولکولی در بین فازها شده و افزایش استحکام کششی نمونههای نانوکامپوزیتی را به دنبال دارد. به همین منظور، صحرائیان و همکارانش [5] به بررسی خواص مکانیکی و ساختاری نانوکامپوزیتهای پلی اتیلن چگالی پایین تقویت شده با نانوذرات پرلیت با درصدهای وزنی ۲، ۴، ۶ و ۹ که با استفاده از روش اختلاط مذاب تهیه شدهاند، پرداختند. نتایج، بیانگر افزایش استحکام کششی، مدول یانگ، استحکام خمشی و مدول خمشی ترکیب نانوکامپوزیتی تهیه شده از ۹ درصد وزنی از نانوذرات پرلیت و کاهش تغییر طول تا شکست و استحکام ضربهای آن در مقایسه با پلی اتیلن خالص بودند.

کاربرد گسترده لاستیک طبیعی (NR) در صنایع و بهرهمندی از خاصیت کشسانی بسیار بالای آن سبب شد تا افزودن این ماده به ماتریسهای پلیمری، منجر به افزایش خاصیت تغییر طول تا شکست ماتریس و افزایش مقاومت کشسانی در برابر نیروی کششی وارد شده به نمونههای نانوکامپوزیتی تولید شده، شود [6]؛ به طوری که، افزودن درصد وزنی مشخصی از مواد لاستیکی به پلیمر پایه، باعث افزایش انعطاف پذیری نمونهها در قیاس با ماده خالص زمینه شده است [7]. از تحقیقاتی که تاکنون در این زمینه انجام گرفته است میتوان به پژوهشی از چاندران و همکارانش [8]، اشاره کرد. آنها تحقیقاتی را بر روی تأثیر تغییر شکل آلی ناشی از تحول سطحی، مورفولوژی و خصوصیات فیزیکی- مکانیکی نانوکامپوزیتهای مبتنی بر پلی پروپیلن/

خاک رس به ترکیب ابتدایی (پلی پروپیلن/ لاستیک طبیعی)، فاز مورفولوژی اصلاح شده و خصوصیات فیزیکی- مکانیکی نیز بهبود پیدا کرده است که برای استفاده در صنعت خودرو کاربرد دارد.

پژوهشهای بسیاری برای ارزیابی رفتار پلیمرها به خصوص پلی پروپیلن در ترکیبات متنوع کامپوزیتی انجام شده است که به مطالعه برخی از آنها پرداخته میشود. افزودن نانوذرات خاک رس بر پایه پلی پروپیلن و پلی اتلین چگالی پایین (LLDPE) به طور جداگانه بررسی و تأثیر آن بر روی خواص مکانیکی پلیمرهای پايه توسط فروغ فرد و همكارانش [9] بررسي شده است. نتايج تحقیقات نشان داد، با افزودن نانوذرات خاک رس خواص استحکام تسلیم، مدول کششی و استحکام کششی نانوکامپوزیت بر پایه پلی پروپیلن و پلی اتلین چگالی پایین نسبت به پلیمرهای خالص افزايش يافت؛ اما، سبب كاهش كرنش شكست نمونه تهيه شده و به موجب آن کاهش میزان استحکام ضربهای در قیاس با پلیمرهای زمینه گردیده است. در مطالعهای از علومی و همكارانش [10]، اثر اندازه نانوذرات كلسيم كربنات (تصفيه نشده) و نانوذرات کلسیم کربنات اصلاح شده با اسید استئاریک (تصفیه شده) بر روی ساختار فاز و خصوصیات مکانیکی ترکیب كوپليمر پلى پروپيلن/ لاستيك اتيلن پروپيلن بررسى شد. آنها دریافتند که در اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات (تصفیه نشده) به ترکیب پایه کوپلیمری، استحکام ضربهای نسبت به حالت پلی پروپیلن خالص کاهش داشته و خصوصیات بهینه با افزودن نانوذرات تصفيه شده حاصل شده است كه نشان دهنده اهميت تصفیه مواد است. در پژوهشی دیگر، با استفاده از روش اختلاط مذاب در دستگاه اکسترودر داخلی دو محوره، مستان صاحب و همكارانش [11] به بررسی تأثیر افزودن نانولولههای هالوسیت بر خواص مورفولوژی، مکانیکی و حرارتی مخلوط پلی پروپیلن/ لاستیک ای. بی. اس. (ABS) و کامپوزیتهای آن در حضور و عدم حضور سازگار کننده دوتایی پرداختند. نتایج به دست آمده بيان كرد، عمل تصفيه در قطر قطرات لاستيك اي. بي. اس. پراکنده شده و فاصله بین ذرات این قطرات افزایش قابل توجهی در خصوصیات کششی و ضربهای نانوکامپوزیت نسبت به پلی پروپیلن پایه ایجاد کرده است. همچنین عمل تصفیه در مورفولوژی نتایج فاز ای. بی. اس.، مقادیر تبلور و پایداری حرارتی نمونه تولیدی را افزایش داده است.

امروزه پژوهشگران با استفاده از روشهای گوناگون بهینهسازی نظیر روش سطح پاسخ و روش تاگوچی (Taguchi) توانستند وقت و هزینههای پژوهشهای مختلف انجام شده بر روی انواع نمونههای نانوکامپوزیتی را به واسطه ماتریس طراحی آزمایش پیشنهادی در نرمافزارهای موجود مانند دیزاین اکسپرت، به طور قابل توجهی کاهش دهند [12]. از این رو در ادامه به مطالعه تحقيقات صورت گرفته در خصوص بهينهسازي مواد پلیمری مبتنی بر پلی پروپیلن پرداخته شده است. در همین راستا، بختیاری و همکارانش [13] در مقالهای، به رویکردی برای بهینهسازی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/ لاستیک نيتريل بوتادين/ نانولوله هالوسيت (Halloysite)/ پلی پروپيلن-جی- مالئیک آنیدرید (PP/NBR/HNT/PP-g-MA) با استفاده از روش سطح پاسخ پرداختند. آنها در تحقیقات خود اثر بخشی متغیرهای ورودی ترکیب ذکر شده را بر روی خواص مکانیکی استحکام کششی و استحکام ضربهای بررسی کردند. نتایج به دست آمده نشان داد سازگار کننده پلی پروپیلن- جی- مالئیک آنیدرید پراکندگی نانولوله هالوسیت را بهتر کرده است. همچنین، باعث چسبندگی بهتر آنها با فاز زمینه پلیمری شد. به علاوه، این مواد منجر به کاهش کشش سطحی بین لاستیک نیتریل بوتادین و پلی پروپیلن شده است. آشنای قاسمی و همکارانش [14] با استفاده از روش سطح پاسخ، به مطالعه افزودن نانوذرات دی اکسید تيتانيوم به فاز زمينه ترموپلاستيک الاستومر پلي پروپيلن/ پلي اتيلن چگالی پايين (PP/LLDPE/TiO<sub>2</sub>) و تأثير آن بر خواص استحکام ضربهای و مدول یانگ پلیمر پایه پرداختند. بررسیهای انجام شده نشان داد که با مدلسازی سطح پاسخ، مطلوبترین شرایط برای نمونه ساخته شده با درصدهای وزنی ۶۰، ۲/۶ و ۲/۳ به ترتیب برای مواد پلی اتلین چگالی پایین، دی اکسید تیتانیوم و سازگار کننده استایرن اتیلن بوتیلن استایرن (SEBS) (Styrene Ethylene Butylene Styrene) رخ داده است. از طرفی با افزایش محتوای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به ۴ درصد وزنی، دمای ذوب نانوکامپوزیتهای بر پایه پلی پروپیلن و پلی اتلین چگالی پایین به ترتیب ۰/۴۳ و ۰/۱۶ درصد افزایش یافته و دمای تبلور آنها به ترتیب افزایش ۱/۵۷ و ۰/۲۷ درصدی داشته است. نوری نیارکی و همکارانش [15]، با استفاده از روش سطح پاسخ و مدل سه سطحی باکس بنکن تحقیقات خود را بر روی خواص مكانيكي استحكام ضربهاي و مدول الاستيك تركيب هيبريدي

للله پروپیلن/ اتیلن پروپیلن دی ان مونومر ( propylene diene monomer)/ نانوصفحات گرافن/ نانوالیاف شیشه (propylene diene monomer)/ نانوصفحات گرافن/ نانوالیاف شیشه (PP/EPDM/Graphene/Glass Fiber) انجام دادند. به طوری که از مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی از اتیلن پروپیلن دی ان مونومر، ۱۰ و ۲ درصد وزنی از نانوصفحات گرافن و ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی از نانوالیاف شیشه استفاده شد. نتایج بهینه سازی همزمان متغیرها بیانگر این امر بود که تحت درصدهای وزنی ۱۵ درصد وزنی از اتیلن پروپیلن دی ان مونومر، ۲۸/۰ درصد وزنی از نانوصفحات گرافن و ۳۰ درصد وزنی از نانوالیاف شیشه، هر دو خواص استحکام ضربهای و مدول دادند و مقدار دا به صورت همزمان به خود اختصاص دادند و مقدار د<sup>R</sup> که نشان دهنده مطابقت دادههای واقعی با داده-های پیش بینی شده توسط روش سطح پاسخ است برای هر دو خواص مذکور بالاتر از ۳۳٪ گزارش شد.

با توجه به مطالعات مختلفی که در راستای بررسی یا بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و ریز ساختار نانو کامپوزیتهای زمینه پلیمری خصوصا بر پایه پلی پروپیلن انجام گرفته است، در این پژوهش برای نخستین بار به بررسی خواص کششی و ساختاری ترکیب جدید نانو کامپوزیتی پلی پروپیلن/ لاســتیک طبیعی تقویت شــده با نانوذرات پرلیت تولید شــده به روش اختلاط مذاب در د ستگاه مخلوط کن داخلی دو محوره پرداخته شد؛ به نحوی که از ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصـد وزنی و ۱۰، ۲۰، ۲۰، ۲۰ و نانوذرات پرلیت به عنوان متغیرهای ورودی، براسـاس ماتریس طراحی نرمافزار دیزاین اکسپرت (Design expert) تحت روش مرکب مرکزی (CCD) (CCD) اســتفاده شد. همچنین، به منظور سنجش دقت و برر سی تطابق دادههای آزمونهای تجربی با نتایج پیشبینی شده از مدلهای ریا ضی، از

## مواد و روش ساخت نمونهها

برای تولید نمو نه های نانو کامپوزیتی، از پلی پروپیلن (PP) با گرید RP340N محصول شرکت پتروشیمی جم، کائوچو یا لاستیک طبیعی (NR) ساخته شده در کشور مالزی با گرید SMR20 و نانوذرات پرلیت استفاده شد. در جدول (۱) خصو صیات هر یک از این مواد گزارش شده است. در شروع فرایند ساخت، ابتدا پلی پروپیلن و نانوذرات پرلیت در آون

تحت دمای ۸۰ درجه سانتی گراد برای مدت زمان ۲۴ ساعت، جهت حذف رطوبت احتمالی قرار داده شدند. پس از آن، طبق در صدهای وزنی معین که برای هر سه ماده پلیمری، الاستومری و نانوذرات پرلیت مشخص شده است، از دستگاه مخلوط کن داخلی محصول شرکت برابندر (Brabender Company) با دو محوره گرد نده، برای ترکیب مواد تحت د مای ۱۸۰ در جه سانتی گراد و سرعت پیچ ۶۰ دور در دقیقه به مدت زمان ۱۲ دقیقه استفاده شد. در نهایت از دستگاه پرس داغ هیدرولیکی، برای تولید و تهیه صفحاتی با ابعاد ۲/۲×۱۵۰×ما میلی متر استفاده شد تا مخلوط مذاب به دست آمده در مرحله قبل تحت فشار ۱۵۰ بار و دمای ۱۸۵ درجه سانتی گراد در مدت زمان ۱۵ دقیقه پرس شود [16-18].

جدول ۱ خصوصيات مواد اوليه

| يات                        | مواد            |                      |
|----------------------------|-----------------|----------------------|
| ۰/۹۱ g/cm <sup>3</sup>     | چگالی           |                      |
| <b>ヽヽ</b> g/ <b>ヽ・</b> min | شاخص جريان مذاب | پلی پروپیلن (PP)     |
| ۹۴ R Scale                 | سختى            |                      |
| •/ $A g/cm^3$              | چگالی           |                      |
| •/\۶ wt.%                  | ناخالصي         | د سیک طبیعی<br>(NIR) |
| ۳۰ wt.%                    | انعطاف پذيري    |                      |
| ۲/۲ g/cm <sup>3</sup>      | چگالی           | نانوذره پرليت        |
| ۵/۵ Mohs                   | شاخص سختى       | (Perlite)            |

## تهیه نمونههای آزمون کشش

در این مطالعه، با بهره گیری از استاندارد ASTM D638 نمونه های آزمون کشش به صورت دمبلی شکل توسط دستگاه لیزر (CNC) از صفحات مربعی قالب گیری شده تحت دستگاه پرس، بریده شدند. سپس، با کمک دستگاه کشش سنتام، نمونه ها در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با سرعت ۵ میلی متر در دقیقه به طور مستقل تحت کشش قرار گرفتند (شکل ۱). از طرفی، به سبب کاهش درصد اشتباهات، افزایش دقت نتایج حاصل شده و اعتبار بخشی به داده های آزمایشگاهی، به ازای هر ترکیب ۳ نمونه دمبلی شکل ایجاد شد تا آزمون کشش برای هر یک از ترکیبات نانو کامپوزیتی ۳ مرتبه تکرار شود. از این رو، نتایج حاصل شده برای داده های نهایی کشش، معدلی از ۳ مرتبه تکرار آزمایش برای هر ترکیب ساخته شده بود.



شکل ۱ تصاویر (الف) دستگاه کشش سنتام و (ب) نمونههای دمبلی

آمادهسازى نمونهها جهت آزمون ساختارى در فرایند آمادهسازی نمونهها برای آزمون عکسبرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی، ابتدا برای گسستن ساختار شبکهای نمونههای نانوکامپوزیتی تهیه شده، نمونهها در مخزنی از نیتروژن مایع تحت دمای بسیار پایین (منفی ۱۵۰ درجه سانتی-گراد) شکسته شدند. پس از آن، جهت انحلال فاز لاستیکی NR، محلولی از تولوئن مایع تهیه شد و نمونهها به مدت ۲۴ ساعت در محلول قرار گرفتند. این کار به دلیل بررسی اندازه فاز لاستیکی در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای سنجش تأثیر افزودن نانوذرات بر اندازه فاز لاستیکی صورت پذیرفت. به همین جهت از دستگاه تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل تسکن- ویج (Tescan- Vage) محصول کشور جمهوری چک، برای تشخیص اندازه فازهای لاستیکی و مطالعه سطوح شکست ریزساختار مخلوط پلیمری بهره گرفته شد. در این مرحله، برای بیشتر شدن وضوح تصاویر ثبت شده، از طلا که فلزي با رسانايي الكتريكي بالا است براي جذب الكترونهاي آزاد بر روی سطح بستر شکست نمونهها استفاده شد؛ به طوری که پیش از عکسبرداری، لایه بسیار نازکی از ورقههای طلا روی نواحي شكست نمونهها قرار داده شد.

# طراحي أزمايش

در این مقاله، از روش بهینهسازی سطح پاسخ برای به دست آوردن مقدار بیشینه خواص مکانیکی (استحکام کششی و تغییر طول تا شکست) استفاده شد. اساس کار این روش مبتنی بر طراحی مدل ریاضی و تشکیل نمودارهای دو بعدی و سه بعدی برای پیشبینی هر کدام از خصوصیات مکانیکی مد نظر می باشد. به گونهای که با در نظر گرفتن متغیرهای تأثیر گذار بر روی نتایج

نهایی یعنی درصد وزنی مواد تشکیل دهنده، اثر مربعات و برهمکنش بین آنها، می توان خواص مکانیکی مذکور را پیش بینی کرد. از این رو، با بهره گیری از معادله (۱) و مدل های ریاضی تهیه شده می توان در جهت پیش بینی خواص مکانیکی گام برداشت.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1 \le i \le j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon$$

با توجه به معادله بالا، ضرایب β<sub>i</sub> ،β<sub>i</sub> و β<sub>ij</sub> بیانگر ضرایب رگرسیون، β<sub>0</sub> و ε به ترتیب نشان دهنده ضریب ثابت و ماتریس خطا هستند. همچنین، در این معادله X<sub>i</sub> و X<sub>i</sub> متغیرهای ورودی، K تعداد آنها و y پاسخها را نشان میدهد.

در این آزمایش روش کار براساس دو متغیر موادی طراحی شده است که شامل درصد وزنی لاستیک طبیعی (N) و درصد وزنی نانوذرات پرلیت (P) میباشد. از آنجایی که حدود متغیرهای مؤثر در ترکیب نانوکامپوزیتی پیش از شروع هر پژوهش مشخص میشود، محدود عملکرد این متغیرها نیز بر اساس مدل پنج سطحی در جدول (۲) ارائه شد و آزمایش ها در محدوده مشخصی انجام میشود. ماتریس طراحی آزمایش با استفاده از نرمافزار دیزاین اکسپرت به روش سطح پاسخ بر پایه مدل مرکب مرکزی تهیه شد. در جدول (۳) ماتریس طراحی آزمایش برای ۱۲ نمونه با درصدهای وزنی متفاوت گزارش شده است. علاوه بر این، هر آزمایش ۳ مرتبه تکرار شد تا با میانگین گیری از اعداد به دست آمده، نتایج از تلرانس مشخص و قابل اتکایی برخوردار باشند. از طرفی، نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ در این جدول سه بار تکرار شده است. با بررسی نمونههای دمبلی شکل تولید شده، مشاهده شد نمونهها نقص و ایرادی نظیر ترک یا ناپیوستگی بر روی سطح خود نداشتند که سبب تغییر در نتیجه آزمایش شوند و صحت نتایج را تحت تأثیر قرار دهند. در نهایت، پس از اتمام آزمایش کشش، به بررسی آنالیز واریانس دادههای حاصل شده از نرمافزار پرداخته شد. از نتایج آنالیز واریانس و حل معادله رگرسیون که برای تخمین میزان استحکام کششی و تغيير طول تا شكست كاربرد دارد، مي توان درستي نتايج آزمايش و مدلسازی صورت گرفته در نرمافزار را به کمک نمودار مقادیر تجربی بر حسب پیش بینی انجام شده نسبت به خط مبنای ۴۵ درجه بررسی کرد.

جدول ۲ متغیرهای موادی به همراه محدوده عملکرد آنها طبق مدل پنج سطحی مرکب مرکزی

| حدود تغييرات |    |    | علائم |    | 1       |         |           |
|--------------|----|----|-------|----|---------|---------|-----------|
| -۲           | -1 | ٠  | ١     | ۲  | اختصارى | واحد    | متعيرها   |
|              |    |    |       |    |         | درصد    | لاستيک    |
| ۱.           | ۲. | ۳۰ | ۴.    | ۵۰ | Ν       | وزنى    | طبيعي     |
|              |    |    |       |    |         | (wt. %) | (NR)      |
|              |    |    |       |    |         | درصد    | نانوذره   |
| ١            | ٣  | ۵  | v     | ٩  | Р       | وزنى    | پرليت     |
|              |    |    |       |    |         | (wt. %) | (Perlite) |

جدول ۳ نام گذاری نمونهها بر اساس درصد وزنی مواد

| نانوذرات پرلیت<br>(درصد وزنی) | لاستیک طبیعی<br>(درصد وزنی) | كد نمونهها                 | رديف |
|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------|------|
| ,                             | ٣.                          | ΡΡν•/Ν٣•/Ρ•                | ١    |
| ۵                             | ٣.                          | PP9a/Nr./Pa                | ٢    |
| ۵                             | ۳.                          | $PP$ ۶۵/Nr $\cdot$ /Pa     | ٣    |
| ۵                             | ۳.                          | $PP$ ۶۵/Nr $\cdot$ /Pa     | ۴    |
| ٩                             | ۳.                          | $PP$ $\gamma Nr \cdot /Pq$ | ۵    |
| ١                             | ۳.                          | PP۶۹/N $r$ ·/P)            | ۶    |
| ۵                             | ۵۰                          | ΡΡ۴۵/Ν۵•/Ρ۵                | ٧    |
| ۵                             | ۱.                          | $PP$ Ad/N $\cdot$ /Pd      | ٨    |
| V                             | ۴.                          | PPar/N4./Pv                | ٩    |
| ٣                             | ۴.                          | PP an/Nf/Pm                | ۱.   |
| V                             | ۲.                          | $PPvr/Nr \cdot /Pv$        | 11   |
| ٣                             | ۲.                          | $PPvv/N$ r $\cdot/P$ r     | ١٢   |

# نتایج و بحث استحکام کششی

همان طور که ملاحظه میشود، نمودار تنش – کرنش به دست آمده از آزمون کشش در شکل (۲) برای ۱۲ نمونه نانوکامپوزیتی (پلی پروپیلن/ لاستیک طبیعی تقویت شده با نانوذرات پرلیت) با درصدهای وزنی مختلف ارائه گردیده است. شکل (۳) نتایج دادههای استحکام کششی نمونهها به همراه درصد خطاهای حاصل شده برای هر یک از آنها را گزارش کرده است. جدول (۴) مقادیر آنالیز واریانس به دست آمده به روش سطح پاسخ در قالب طرح مرکب مرکزی را برای دادههای استحکام کششی (شکل ۳) نشان میدهد. ضرایب ۹ ذکر شده در این جدول برای

طبيعي، مقدار استحكام كششى تركيب كاهش يافت. به عنوان نمونه، در هنگام استفاده از پرلیت با ۳ درصد وزنی و افزایش مقدار لاستیک طبیعی از ۲۰ به ۴۰ درصد وزنی، مقدار استحکام کششی از ۸/۹۲ تا ۷/۶۱ مگاپاسکال کاهش یافت؛ اما، روند صعودی استحکام کششی در شرایطی ایجاد شد که درصد وزنی لاستیک طبیعی در مقدار ۲۰ ثابت بوده و مقدار نانوذرات پرلیت از ۳ تا ۶/۷۲ درصد وزنی افزایش یافت و مقدار آن ۱۰/۴۱ مگاپاسکال تعیین شد. طبق این نتایج، می توان به اهمیت مقادیر انتخاب شده برای متغیرهای موادی در جهت بیشینه و کمینه کردن خصوصیات مکانیکی، رفتار فازها و فصل مشترک بین آنها در نانوكامپوزيت تهيه شده يي برد. با توجه به اهميت ويژه اندازه فازها در ریزساختار ترکیب، به کمک تصاویر میکروسکوپ الكترونى روبشى (SEM) (SEM) الكترونى نحوه تأثير درصدهای مختلف متغيرهای موادی بر روی اين خواص مورد بحث و بررسی قرار گرفت. با استناد به تحقیقات صورت گرفته توسط محققان [19,20]، مي توان نشان داد كه کاهش اندازه فاز لاستیکی به واسطه نفوذ ذرات پلیمر در بین نانوذارت اتفاق میافتد. این موضوع دلیلی بر تشکیل پیوندهای مستحکم مولکولی بین ذرات لاستیک و نانوذرات با فاز زمینه پلیمری است [21]. از سویی دیگر با توجه به نتایج تجربی حاصل شده از آزمون کشش برای نمونه های مختلف نانو کامیوزیتی می-توان بیان کرد که برای سه نمونه PP۶۵/N۳./P۵ ، PP۶۹/N۳./P و PP<sub>\$1</sub>/N<sub>۳</sub>./P<sub>4</sub>، روند افزایشی نانوذرات پرلیت از ۱ به ۵ درصد وزنى موجب شد تا استحكام كششى ٢٣/٢٣ درصد افزايش يابد. در صورتی که، افزایش بیشتر نانوذرات پرلیت از ۵ به ۹ درصد وزنی در ترکیب پایه پلیمری منجر به کاهش استحکام کششی به مقدار ۲۰/۷۴ درصد شد. به طوری که این تغییر رفتار ناشی از پخش مناسب و از هم بازشدگی بهتر نانوذرات در نمونه PP<sub>60</sub>/N<sub>m</sub>./P<sub>0</sub> است؛ اما، افزایش مقدار درصد وزنی نانوذرات پرلیت به ۹ درصد وزنی در نمونه PP<sub>۶1</sub>/N<sub>۳</sub>./P۹ منجر به تراکم و كلوخگى نانوذرات در فاز پايه پليمرى پلى پروپيلن/ لاستيک طبيعي شده است [24-22].

مربعات (P<sup>2</sup> ،N<sup>2</sup>) در صورتی که کمتر از ۰/۰۵ باشند، در مدل ریاضی برای محاسبه مقادیر تجربی و پیش بینی شده به روش آنالیز واریانس شرکت داده شدند و از ضریب اطمینان ۹۵ درصدی برخوردار هستند. از این رو، با مقایسه ضرایب P ارائه شده در جدول (۴) مشاهده شد، مقدار این ضریب برای مؤلفه N<sup>2</sup> از ۰/۰۵ بزرگتر است و در مدل ریاضی تعیین شده برای داده-های تجربی و پیشبینی شده به دلیل تأثیر ناچیز قرار داده نمی شود. در نتیجه، روابط (۲) و (۳) برای مدل ریاضی مقادیر استحکام کششی در دو حالت تجربی و پیش بینی شده به صورت زیر بیان شده است:

مؤلفههای مستقل (N × P)، برهمنکش بینشان (N × P) و اثر

مدل تجربي:

Tensile Strength (MPa) =  $(4.275+0.088 \times N) + (1.966 \times P)$  $-(0.025 \times N \times P) - (0.108 \times P^2)$ 

(٢)

مدل پیش بینی شده: Tensile Strength (MPa) =  $(9.06-1.17 \times N) + (0.227 \times P) (0.512 \times N \times P) - (0.433 \times P^2)$ 

(٣)

طبق آزمایش های انجام شده، مشاهده می شود که اثر متغیرهای ورودی بر خواص مکانیکی در حین ساخت مواد و ادغام آنها، در راستای تولید نمونههای بادوام نانوکامپوزیتی امری اجتنابناپذیر است. این امر عاملی شد تا مطالعه تأثیر متغیرهای ورودی بر خواص مکانیکی به کمک نمودارهای سطح پاسخ حاصل شده از دادههای نرمافزار دیزاین اکسپرت به دو شکل نمودارهای دو بعدی و سه بعدی مورد بحث قرار گیرد. به طوری که، با استفاده از نتایج مشخص شده در جداول آنالیز واریانس به بررسی نحوه تأثیر متغیرهای درصد وزنی لاستیک طبیعی و درصد وزنی نانوذرات پرلیت بر پاسخهای مکانیکی و مدلهای ریاضی منتج شده از نرمافزار پرداخته شد. نمودارهای سطح پاسخ الف) دو بعدی و ب) سه بعدی پیش بینی شده برای مقادیر استحکام کششی در شکل (۴) ارائه شده است. با توجه به این نمودارها می توان نتیجه گرفت که هر دو متغیر موادی بر مقدار استحکام کششی ترکیب نانوکامپوزیتی PP/NR/Perlite تأثیرگذار هستند. بدین گونه که، با ثابت نگه داشتن مقدار درصد وزنی نانوذرات پرلیت در حین فرایند اختلاط و افزایش درصد وزنی لاستیک



شکل ۲ نمودار تنش- کرنش استخراج شده از آزمون کشش



شکل ۳ نمودار نتایج دادههای استحکام کششی

| لقادير استحكام كششى | أناليز واريانس | جدول ۴ |
|---------------------|----------------|--------|
|---------------------|----------------|--------|

| ضریب پی   | آزمون فيشر | مربعات اصلى | درجه آزادی                        | مجموع مربعات | متغيرها                 |
|---|------------|-------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------|
| •/•••٢  | 54/9.      | ۴/۳۳        | ۵                                 | 21/88        | رابطه                   |
| • •••</td <td>7•9/14</td> <td>18/31</td> <td>١</td> <td>18/31</td> <td>N: NR</td> | 7•9/14     | 18/31       | ١                                 | 18/31        | N: NR                   |
| •/•٣٧٧  | V/AV       | •/8711      | ١                                 | •/8711       | P: Perlite              |
| •/•141  | 13/37      | ۱/۰۵        | ١                                 | ۱/۰۵         | N×P                     |
| •/1••۲  | ۴/•۶       | • / ٣٢ • •  | ١                                 | •/٣٢••       | $N^2$                   |
| •/••11  | 46/.4      | ٣/۶٣        | ١                                 | ٣/۶٣         | $\mathbf{P}^2$          |
|   |            | •/•٧٨٩      | ۵                                 | •/٣٩۴۵       | باقيمانده (Residual)    |
| •/•981  | ٩/٩ ١      | •/1737      | ٣                                 | • 1/٣۶٩۶     | عدم تناسب (Lack of Fit) |
| ضریب همبستگی واقعی = ۰/۹۶۴۲   |            |             | ضریب همبستگی تعدیل یافته = ۰/۹۸۲۱ |              |                         |
| نسبت سیگنال به نویز (Adeq precision) =  |            |             | ضریب همبستگی برآورد شده = ۸۴۸۷/۰  |              |                         |



شکل ۴ نمودارهای (الف) دو بعدی و (ب) سه بعدی اثر برهمکنش های متغیرهای موادی بر خاصیت استحکام کششی

خاصیت تغییر طول تا شکست در نمونه ساخته شده از ۳ درصد وزنی نانوذره پرلیت و ۴۰ درصد وزنی لاستیک طبیعی برابر ۸۷/۸۱ درصد است. همچنین، در صورتی که هر دو متغیر لاستیک طبيعي و پرليت به کار رفته در ترکيب به طور همزمان افزايش یابند، از مقدار بیشینه خاصیت تغییر طول تا شکست به مرور کاسته می شود و روند کاهشی در پیش می گیرد. به نحوی که یایین ترین تغییر طول تا شکست برای نمونه های PP۸۵/N۱۰/P۵. PP۷۷/Ν۲۰/P۳ ،PP۷۲/Ν۲۰/P۷ و PP۶۱/Ν۳۰/Ρ۹ به ترتیب ۳۸/۴۷ ۲۷/۸۸، ۵۲/۱۵ و ۵۳/۸۶ درصد ثبت شد. علت این موضوع را مي توان كاهش مقدار لاستيك به كار رفته در تركيب يايه براي سه نمونه نخست نسبت به نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ و دیگر نمونهها دانست که موجب کاهش خاصیت ارتجاعی و در نتیجه کاهش مقدار تغيير طول تا شكست آنها شده است. به علاوه، كاهش ۸/۹۱ درصدی مقدار تغییر طول تا شکست نمونه PPvr/N۲۰/Pv نسبت به نمونه PPvv/N۲۰/P۳ را می توان از طریق قانون وو اثبات کرد. به طوری که، کاهش اندازه ناحیه الاستومری در فاز یایه بر اثر افزایش درصد وزنی نانوذرات به ماتریس پایه و تأثیر مستقیم آن بر روی ویسکوزیته نسبت فاز پایه پلیمری (پلی پروپیلن) و فاز الاستومري (لاستيک طبيعي) نشئت گرفته است. همچنين، كاهش مقدار تغيير طول تا شكست ماده براى نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ به دلیل تجمع و کلوخگی نانوذرات در فاز زمینه پلیمری رخ داده است که سبب تشکیل نقاط تمرکز تنش در ریزساختار نمونه و کاهش مقاومت آن در لحظه تغییر طول تا شكست مي شود [22,25,26].

### تغيير طول تا شكست

شکل (۵) مقادیر و درصد خطای دادههای تغییر طول تا شکست نمونههای مختلف نانوکامپوزیتی با درصدهای متفاوت وزنی تولید شده را نشان میدهد. با بررسی مقادیر آنالیز واریانس تعیین شده برای خاصیت تغییر طول تا شکست که در جدول (۵) ذکر شده است، دریافت شد که مؤلفه <sup>2</sup>P در نگارش روابط (مدل) مشده است، دریافت شد که مؤلفه <sup>2</sup>P در نگارش روابط (مدل) مقدار پاسخ نهایی حذف شده است. به عبارت دیگر، مؤلفههای مقدار پاسخ نهایی حذف شده است. به عبارت دیگر، مؤلفههای مقدار پاسخ نهایی حذف شده است. به عبارت دیگر، مؤلفههای مقدار پاسخ نهایی حذف شده تعییر طول تا شکست با استفاده اطمینان ۵۹ درصدی به جهت ضریب P پایینتر از ۲۰۰۰ در تعیین مقادیر تجربی و پیش بینی شده تغییر طول تا شکست با استفاده از نرمافزار دیزاین اکسپرت مؤثر هستند و در تشکیل مدل ریاضی نهایی نقش اساسی دارند. بنابراین، مدل نهایی حاصل شده برای مقادیر تجربی و پیش بینی شده تغییر طول تا شکست به ترتیب مقادیر تجربی و پیش بینی شده تغییر طول تا شکست به ترتیب

مدل تجربي:

Elongation at break (%) =  $(19.109+1.444 \times N) + (2.333 \times P)$ -  $(0.171 \times N \times P) + (0.015 \times N^2)$ 

مدل پیش بینی شده: Elongation at break (%) = (62.82+14.96×N) - (4.99×P) - (3.42×N×P) + (1.51×N<sup>2</sup>) (۵)

شکل (۶) بیانگر نمودارهای سطح پاسخ (الف) دو بعدی و (ب) سه بعدی برای خاصیت تغییر طول تا شکست است. طبق این نمودارها ملاحظه می شود که مقدار بیشینه حاصل شده برای



شکل ۵ نمودار نتایج دادههای تغییر طول تا شکست

| ضریب پی   | آزمون فيشر                    | مربعات اصلى | درجه آزادی | مجموع مربعات                      | متغيرها            |  |
|---|-------------------------------|-------------|------------|-----------------------------------|--------------------|--|
| • •••</th <th>۶۲٩/٩<b>٨</b></th> <th>۶۱۵/۸۴</th> <th>۵</th> <th>٣•٧٩/١٩</th> <th>رابطه</th> | ۶۲٩/٩ <b>٨</b>                | ۶۱۵/۸۴      | ۵          | ٣•٧٩/١٩                           | رابطه              |  |
| • •••</th <th>2246/29</th> <th>79N4/V7</th> <th>١</th> <th>7914/11</th> <th>N: NR</th>      | 2246/29                       | 79N4/V7     | ١          | 7914/11                           | N: NR              |  |
| • •••</th <th>5.0/10</th> <th>۲۹۸/۳۰</th> <th>١</th> <th>۲۹۸/۳۰</th> <th>P: Perlite</th>    | 5.0/10                        | ۲۹۸/۳۰      | ١          | ۲۹۸/۳۰                            | P: Perlite         |  |
| •/••١•  | ۴۷/۹۳                         | 46/20       | ١          | 46/20                             | N×P                |  |
| •/••11  | 40/11                         | 44/1.       | ١          | 44/1.                             | $N^2$              |  |
| •/ <b>%</b> •AA   | •/7977                        | •/791•      | ١          | •/۲٩١•                            | $\mathbf{P}^2$     |  |
|   |                               | •/٩٧٧۵      | ۵          | ۴/۸۹                              | باقيمان <i>د</i> ه |  |
| •/۴۸۸۸  | 1/1A                          | 1/• 4       | ٣          | ۳/۱۲                              | عدم تناسب          |  |
| •/٩٩۶٨  | ضریب همبستگی واقعی = ۰/۹۹۶۸   |             |            | ضریب همبستگی تعدیل یافته = ۰/۹۹۸۴ |                    |  |
| ۸۱/۹۳۵  | نسبت سیگنال به نویز = ۸۱/۹۳۵۳ |             |            | ضریب همبستگی برآورد شده = ۰/۹۸۸۳  |                    |  |

جدول ۵ آنالیز واریانس مقادیر تغییر طول تا شکست



شکل ۶ نمودارهای (الف) دو بعدی و (ب) سه بعدی اثر برهمکنش های متغیرهای موادی بر خاصیت تغییر طول تا شکست

## بهینهسازی همزمان متغیرهای ورودی

هدف از نمودارهای دو بعدی و سه بعدی ارائه شده در بخش نتایج و بحث، پیدا کردن بیشینه مقدار هر یک از خصوصیات مکانیکی استحکام کششی و تغییر طول تا شکست به صورت منفرد بوده است. اما، در این بخش، مقصود به دست آوردن مقادیر بیشینه استحکام کششی و تغییر طول تا شکست به صورت همزمان در سیستم با استفاده از بهینهسازی چند متغیره (Perturbation) در نرمافزار دیزاین اکسپرت میباشد. در همین راستا، شکل (۸) نمودار اثر متغیرهای موادی را بر استحکام کششی و تغییر طول تا شکست نانوکامپوزیتهای ساخته شده نشان میدهد. این منحنیها تأثیر هر یک از متغیرهای ورودی لاستیک طبيعي و نانوذرات پرليت را به نحوي كه ساير متغيرها در نقطه مرکزی ثابت نگه داشته میشوند، بررسی میکنند. واضح است که افزایش متغیر لاستیک طبیعی (از ۱۰ تا ۵۰ درصد وزنی) بر استحکام کششی اثر منفی دارد. این رفتار ناشی از افزایش مساحت حفرههای تشکیل شده در اطراف قطرات فاز الاستومري و به دنبال أن كاهش سطح مقطع تسليم نمونهها مي-شود که در نهایت منجر به افزایش تنش وارده به نمونه شده و در نتیجه کاهش استحکام کششی را به دنبال دارد. اما افزایش متغیر لاستیک طبیعی بر روی مقدار تغییر طول تا شکست ماده به دلیل افزایش خاصیت ارتجاعی و کششی ماده اثر مثبت داشته است. همچنین، می توان مشاهده کرد که خاصیت استحکام کششی با افزایش نانوذرات پرلیت تا حد معینی افزایش می یابد و سپس با افزایش بیشتر نانوذرات پرلیت این خصوصیت مکانیکی کاهش مییابد. این تغییر روند حاکی از توزیع یکنواخت و از هم باز شدگی بهتر نانوذرات در نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ و تراکم و کلوخگی نانوذرات پرلیت در فاز پایه به سبب افزایش مقدار درصد وزنی آن به ۹ در نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ است (این امر در ادامه در بررسیهای میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از تصاویر مپینگ مورد مطالعه قرار گرفته است)؛ اما، همان طور که ملاحظه میشود، افزایش نانوذرات پرلیت باعث کاهش تغییر طول تا شکست ماده شده است. این رفتار به دلیل کاهش ناحیه پلاستیکی به واسطه افزایش درصد وزنی نانوذرات پرلیت و تجمع أنها در اطراف فاز الاستومري اتفاق افتاده است. همان طور که در شکلهای (۹) و (۱۰) مشخص است، تغییر مقدار درصد وزنی متغیرهای موادی (ورودی) می تواند بر روی خواص مكانيكي استحكام كششي و تغيير طول تا شكست نانوكامپوزيت توليد شده اثر مثبت يا منفى داشته باشد. از اين رو، طبق

نمودار اعتبارسنجي دادههاي تجربي برحسب نتايج پيش بيني شده در شکل (۷) برای دو خواص الف) استحکام کششی و ب) تغییر طول تا شکست به جهت بررسی میزان صحت نتایج به دست آمده، ارائه شده است. در این نمودار، با توجه به نزدیکی نتایج مدلهای ریاضی و دادههای تجربی حاصل شده از آزمون کشش برای دو خاصیت استحکام کششی و تغییر طول تا شکست نسبت به خط معیار ۴۵ درجه، مشاهده می شود که نتایج تجربی و پیشبینی شده از مطابقت بالایی نسبت به یکدیگر برخوردار هستند. از طرفی، بررسی دادههای خطای مربعات اصلی که در جدول (۴) و (۵) آنالیز واریانس گزارش شده است، بیانگر صحت نتایج حاصل شده از دادههای تجربی و مدلسازی ریاضی هستند. همچنین، به واسطه مقدار نسبت سیگنال به نویز بزرگتر از ۴ و کمتر بودن اختلاف دو مقدار ضریب همبستگی پیشبینی شده و تعدیل یافته از ۲/۰، اثبات شد که مدلهای ریاضی از قابلیت اطمينان بالايي در پيشبيني خواص استحكام كششي و تغيير طول تا شکست برخوردارند و نتایج دادههای تجربی درست و قابل اتكا هستند [27].



شکل ۷ نمودار مقادیر تجربی به مقادیر پیش بینی شده برای دو خاصیت (الف) استحکام کششی و (ب) تغییر طول تا شکست

شکست مشخص شود. بنابراین، مقادیر بهینه درصدهای وزنی لاستیک طبیعی و نانوذرات پرلیت در شکلهای (۹) و (۱۰) به ترتیب برای خواص استحکام کششی و تغییر طول تا شکست مشخص و در جدول (۶) گزارش شده است. بررسیهای صورت گرفته دریافت شد که برای بیشینه کردن همزمان این دو خواص مکانیکی، میبایست یک تابع هدف را به کمک مدلهای ریاضی ایجاد شده و جداول آنالیز واریانس (۴) و (۵) تعیین کرد تا مقدار درصد وزنی بهینه هر کدام از متغیرهای موادی در جهت بیشینهسازی استحکام کششی و تغییر طول تا



شکل ۸ نمودار اثر متغیرهای موادی بر خواص (الف) استحکام کششی و (ب) تغییر طول تا شکست



شکل ۹ مقادیر بهینه متغیرهای موادی الف) لاستیک طبیعی و ب) نانوذرات پرلیت جهت تعیین مقدار بیشینه استحکام کششی



شکل ۱۰ مقادیر بهینه متغیرهای موادی الف) لاستیک طبیعی و ب) نانوذرات پرلیت جهت تعیین مقدار بیشینه تغییر طول تا شکست

| تغيير طول تا شكست (%) | استحکام کششی (MPa) | درصد وزنى بهينه | متغيرها                 |
|-----------------------|--------------------|-----------------|-------------------------|
| V/¥/₩A                | A / 444 Y          | 30/191          | لاستیک طبیعی (NR)       |
|                       |                    | 4/•48           | نانوذره پرلیت (Perlite) |

جدول ۶ مقادیر درصد وزنی بهینه متغیرهای موادی برای بیشینه کردن همزمان خواص مکانیکی

است [28]. از طرفی، افزایش بیشتر مقدار نانوذرات پرلیت از ۵ به ۹ درصد وزنی باعث شد تا نانوذرات در فاز پلیمری کلوخه شده و از تراکم بالایی نسبت به سایر نمونهها برخوردار باشند. به همین علت، اثر مخربی بر روی مقدار خواص استحکام کششی و تغییر طول تا شکست نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ نسبت به نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ گذاشته است. این رفتار به دلیل ایجاد نقاط تمرکز تنش در نواحی کلوخگی (ناحیه مشخص شده در شکل ۱۱-ج) که منجر به کاهش خواص مکانیکی نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ می-شود، اتفاق افتاده است [29-31].



<sup>(</sup>الف)

سه نمونه (الف) PP۶۵/N۳۰/P۵ (ب) PP۶۵/N۳۰/P۵ و (ج)

نتايج ميكروسكوپ الكتروني روبشي (SEM)

PP۶۱/N۳۰/P۹ برای عکسبرداری میکروسکوپ الکترونی روبشي انتخاب شدند. اين انتخاب به جهت مقايسه بهتر اثر افزودن نانوذرات به ترمويلاستيک الاستومر پايه و تأثير افزايش مقدار آن از ۵ به ۹ درصد وزنی صورت گرفته است. بررسی تصاوير ميكروسكوپ الكتروني روبشي گرفته شده با بزرگنمايي ۱۰ میکرو متر از سطح شکست نمونههای (الف) PPvv/N۳۰/P۰، (ب) PP۶۵/N۳۰/P۵ و (ج) PP۶۱/N۳۰/P۹ در شکل (۱۱) نشان داد، افزودن نانوذرات پرلیت به ماتریس پایه تأثیر مستقیمی بر خواص مکانیکی و ریز ساختار نانوکامپوزیت ساخته شده، دارد. همان طور که در تصاویر مشخص است، حفرههای تیره رنگ ایجاد شده بیانگر فاز الاستومری NR میباشد که توسط محلول تولؤن خارج شده است. با توجه به این تصاویر دریافت شد که پس از افزودن نانوذرات به فاز ترموپلاستیکی، اندازه حفرههای الاستومري به جهت قرار گرفتن نانوذرات در اطراف اين فاز کوچک شده است. به طوری که اندازه فاز الاستومری در نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ کوچکتر از نمونه PP۶۵/N۳۰/P۹ و نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ كوچكتر از نمونه PP۷۰/N۳۰/P۰ است [20,24]. مشاهده تصاویر میینگ (Mapping) دو نمونه (ب) PP۶۵/N۳۰/P۵ و (ج) PP۶۱/N۳۰/P۹ (شکل ۱۱) نشان داد، پخش مناسب نانوذرات پرلیت در فاز پایه پلیمری در نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ که حاوی ۵ درصد وزنی از نانوذرات پرلیت است، رخ داده است. از این رو، افزایش ۳۸/۸۳ درصدی استحکام کششی نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ در قیاس با نمونه PP۷۰/N۳۰/P۰ ناشی از افزودن نانوذرات پرلیت به فاز پایه و کاهش چگالی آن (نسبت حجم به سطح به ترتیب برای دو فاز پلیمری و الاستومری) به سبب کاهش اندازه

فاز الاستومري و در نتيجه افزايش ميزان استحكام در برابر كشش



10µm Electron Image



10µm Mix (ب



10µm Electron Image



شکل ۱۱ تصاویر SEM و Mapping گرفته شده از سطح شکست نمونههای نانوکامپوزیتی (الف) PP۷۰/N۳۰/P۰ (ب) PP۶۵/N۳۰/P۵ و (ج) PP۶۱/N۳۰/P۹

## نتيجه گيري

این مقاله به مطالعه ترکیب نانوکامپوزیتی پلی پروپیلن/ لاستیک طبیعی تقویت شده با نانوذرات پرلیت، بر اساس متغیر دو فازی (لاستیک طبیعی و نانوذرات پرلیت) تهیه شده به روش اختلاط مذاب تحت دستگاه مخلوط کن داخلی دو محوره پرداخته است. با استفاده از نرمافزار دیزاین اکسپرت و روش مرکب مرکزی، در شرایطی که از ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درصد وزنی لاستیک طبیعی و ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی نانوذرات پرلیت در تهیه مخلوط خواص استحکام کششی و تغییر طول تا شکست ماده تبیین شد. همچنین، مقادیر آنالیز واریانس برای بررسی صحت نتایج تجربی و ارزیابی مدلسازی ریاضی صورت گرفته در نرمافزار سنجیده شد. با توجه به نتایج حاصل شده از آزمون کشش و روش سطح پاسخ می توان نتیجه گرفت که:

- ۱. با توجه به نزدیکی بسیار مناسب نتایج تجربی با پاسخهای حاصل شده از مدل ریاضی برای دو خواص استحکام کششی و تغییر طول تا شکست می توان بیان داشت که نتایج از صحت و دقت بالایی برخوردار بوده و مقادیر R<sup>2</sup> برای این دو خاصیت به ترتیب ۰/۹۸۲۱ و ۰/۹۹۸۴ گزارش شد.
- ۲. مشاهده نمودارهای دو بعدی و سه بعدی سطح پاسخ برای دو خاصیت کششی بیانگر کاهش ۱۴/۶۸ درصدی (از ۸/۹۲ تا ۷/۶۱ مگاپاسکال) استحکام کششی و افزایش ۷۲ درصدی (از ۵۱/۰۵ تا ۸۷/۸۱ درصد) تغییر طول تا شکست در اثر افزیش مقدار لاستیک طبیعی از ۲۰ به ۴۰ درصد وزنی و ثابت بودن مقدار نانوذرات پرلیت در ۳ درصد وزنی است.
- ۳. نتایج حاصل از بهینه سازی چند متغیره اثبات کرد در شرایطی که مقادیر لاستیک طبیعی و نانوذرات پرلیت به ترتیب ۸۸/۲۶۸ و ۴/۰۴۶ درصد وزنی باشند، هر دو خواص مکانیکی به طور همزمان در مقدار بیشنه خود قرار می گیرند. به نحوی که مقدار استحکام کششی ۸/۳۳۲ مگاپاسکال و مقدار تغییر طول تا شکست ۷۴/۳۸ درصد تعیین شد.
- ۸. مقایسه تصاویر میکرو سکوپ الکترونی روبشی نمونههای PPvv/N۳۰/P۰ و PP۶۵/N۳۰/P۵ نشان داد، که افزودن ۵ در صد وزنی از نانوذرات پرلیت به فاز ترموپلاستیکی پایه به واسطه تجمع آنها در اطراف فاز الاستومری سبب کاهش اندازه حفرههای الاستومری تشکیل شده نسبت به نمونه

در نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ اتفاق افتاده است که تراکم نانوذرات در نواحی مختلفی از فاز پایه را نشان میدهد. این امر منجر به تشکیل نقاط تمرکز تنش در نمونه و در نهایت کاهش ۲۸/۹۲ درصدی تغییر طول تا شکست ماده شد.

۵. بررسی تصاویر مپینگ برای دو نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ و PP۶۱/N۳۰/P۹ نشان دهنده پخش مناسب نانوذرات پرلیت در فاز پایه پلیمری در نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ است که سبب افزایش ۳۸/۸۳ درصدی استحکام کششی نسبت به نمونه بدون نانوذره شده است. همچنین، کلوخگی نانوذرات پرلیت

مراجع

- V. Selvakumar, K. Palanikumar, K. Palanivelu, "Studies of Mechanical Characterization of Polypropylene/Na+-MMT Nanocomposites," *Journal of Minerals & Materials characterization & Engineering*, vol. 9, no. 8, pp. 671-681, (2010).
- [2] A.R. Albooyeh, A. Fereidoon, "The Effect of Mesoporous Silica and Carbon Nanotube on the Vibration Properties of Polypropylene," *Modares Mechanical Engineering*, vol. 14, no. 1, pp. 67-73, (2014). (In Persian)
- [3] S. Daneshpayeh, F. Ashenai Ghasemi, I. Ghasemi, "Mechanical Properties of Nanocomposites Based on Polypropylene-Linear Low Density Polyethylene-Titanium Dioxide Nano Particles by Response Surface Methodology," *journal of Tabriz mechanical engineering*, vol. 77, pp. 903-101, (2017). (In Persian)
- [4] A.R. Albooyeh, A. Fereidoon, "Effect of Mesoporous Silica and Hydroxyapatite Nanoparticles on the Tensile and Dynamic Mechanical Thermal Properties of Polypropylene and Polypropylene Foam," *Iranian Journal of Polymer Science Technoogyl*, vol. 27, no. 5, pp. 423-439, (2014). (In Persian)
- [5] R. Sahraeian, S. A. Hashemi, M. Esfandeh, I. Ghasemi, "Preparation of Nanocomposites Based on LDPE/Perlite: Mechanical and Morphological Studies," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 20, no. 7, pp. 639–646, (2012).
- [6] K. Bicy, D. Rouxel, M. Poncot, I. Royaud, P. Bourson, D. Chapron, N. Kalarikkal, S. Thomas, "Interfacial Tuning and Designer Morphologies of Microporous Membranes Based on Polypropylene/Natural Rubber Nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 41, 51208, (2021).
- [7] N. Lopattananon, S. Tanglakwaraskul, A. Kaesaman, M. Seadan, T. Sakai, "Effect of Nanoclay Addition on Morphology and Elastomeric Properties of Dynamically Vulcanized Natural Rubber/ Polypropylene Nanocomposites," *International Polymer Processing*, vol. 29, no. 3, (2014).
- [8] N. Chandran, C. Sarathchandran, S. Jose, S. Thankappan, S. Thomas, "Organic Modifier Induced Interfacial Transformation, Morphology and Physico-Mechanical Properties of PP/NR Based Blend Nanocomposites," *Composites Part B*, vol. 194, no. 108045 (2020).
- [9] A. Forughfard, A. A. Pourkamali, E. Ghasemi, "Comparison of Mechanical Properties of PP/ NANOCLAY and LLDPE/ NANOCLAY Nanocomposites," *Polymer Composites*, vol. 39, no. s1, E1-E646, (2013).
- [10] A. Elloumi, S. Pimbert, C. Bradai, "Phase Structure and Mechanical Properties of PP/EPR/CaCO<sub>3</sub> Nanocomposites: Effect of Particle's Size and Treatment," *Polymer Engineering & Science*, vol. 55, no. 12, pp. 2859-2868, (2015).

- [11] M. Saheb, P. Tambe, M. Malathi, "Influence of Hybrid Fillers on Morphological, Mechanical and Thermal Properties of ABS/PP Blend," *International journal of chemical science*, vol. 15, no. 1, pp. 111, (2017).
- [12] A.R. Albooyeh, P. Soleymani, H. Taghipoor, "Evaluation of the Mechanical Properties of Hydroxyapatite-silica aerogel/ epoxy Nanocomposites: Optimizing by Response Surface Approach," *Journal of the Mechanical Behavior* of Biomedical Materials, vol. 136, no. 105513, (2022).
- [13] A. Bakhtiari, F. Ashenai Ghasemi, G. Naderi, M. R. Nakhaei, "An Approach to the Optimization of Mechanical Properties of Polypropylene/Nitrile Butadiene Rubber/Halloysite Nanotube/Polypropylene-g-maleic Anhydride Nanocomposites Using Response Surface Methodology," *journal of Polymer Composites*, vol. 41, no. 6, pp. 2330-2343, (2020).
- [14] F. Ashenai Ghasemi, S. Daneshpayeh, I. Ghasemi, M. Ayaz, "An Investigation on the Young's Modulus and Impact Strength of Nanocomposites Based on Polypropylene/linear low-density Polyethylene/titan Dioxide (PP/LLDPE/TiO<sub>2</sub>) Using Response Surface Methodology," *Polymer Bulletin*, vol. 73, no. 6, pp. 1741-1760, (2016).
- [15] M. N. Niyaraki, J. Mirzaei, H. Taghipoor, "Evaluation of the Effect of Nanomaterials and Fibers on the Mechanical Behavior of Polymer-Based Nanocomposites Using Box–Behnken Response Surface Fethodology," *Polymer Bulletin*, pp.1-23, (2022).
- [16] N. Chandran, S. Chandran, H. J. Maria, S. Thomas, "Compatibilizing Action and Localization of Clay in A Polypropylene/Natural Rubber (PP/NR) Blend," *RSC advances*, vol. 5, no. 105, pp. 86265-86273, (2015).
- [17] T. Sharika, J. Abraham, S. C. George, N. Kalarikkal, S. Thomas, "Excellent Electromagnetic Shield Derived from MWCNT Reinforced NR/PP Blend Nanocomposites with Tailored Microstructural Properties," *Composites Part B: Engineering*, vol. 173, pp. 106798, (2019).
- [18] A.R. Albooyeh, S. Tarahomi, A. Fereidoon, Z. Taherian, "The Effect of Processing Conditions on the Mechanical Properties of Polypropylene/Mesoporous Silica-Hydroxyapatite Hybrid Nanocomposites," *Mechanics of Advanced Composite Structures*, vol. 3, no. 2, pp. 73-82, (2016).
- [19] S. Daneshpayeh, F. A. Ghasemi, I. Ghasemi, M. Ayaz, "Predicting of Mechanical Properties of PP/LLDPE/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites by Response Surface Methodology," *Composites Part B: Engineering*, vol. 84, pp. 109-120, (2016).
- [20] H. Soleymani, M. R. Nakhaei, G. Naderi, "Experimental and Mathematical Investigation of Mechanical and Microstructural Properties of PA6/NBR Nanocomposite Reinforced with Silicon Carbide Nanoparticles," *Journal of Science and Technology of Composites*, vol. 8, no. 4, pp. 1789-1796. (2022). (In Persian)
- [21] M. R. Nakhaei, A. Ghorbankhan, "Experimental Investigation on Mechanical Properties of PA6/NBR/Graphene Nanocomposite by Response Surface Methodology," *Karafan Quarterly Scientific Journal*, vol. 18, no. 3, pp. 327-341, (2021). (In Persian)
- [22] M. Haghnegahdar, G. Naderi, M. Ghoreishy, "Fracture Toughness and Deformation Mechanism of Un-Vulcanized and Dynamically Vulcanized Polypropylene/Ethylene Propylene Diene Monomer/Graphene Nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 141, pp. 83-98, (2017).

- [23] M. Nakhaei, G. Naderi, A. Mostafapour, "Effect of Processing Parameters on Morphology and Tensile Properties of PP/EPDM/Organoclay Nanocomposites Fabricated by Friction Stir Processing," *Iranian Polymer Journal*, vol. 25, no. 2, pp. 179-191, (2016).
- [24] A. Ghorbankhan, M. R. Nakhaei, P. Safarpour, "Modeling and Optimization of Mechanical Properties of PA6/NBR Nanocomposite Reinforced with Perlite Nanoparticle," *Journal of Science and Technology of Composites*, vol. 8, no. 1, pp. 1421-1430, (2021). (In Persian)
- [25] A. Fereidoon, S. Memarian, A.R. Albooyeh, S. Tarahomi, "Influence of Mesoporous Silica and Hydroxyapatite Nanoparticles on the Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene," *Materials & Design*, vol. 57, pp. 201-210, (2014).
- [26] P. Mahallati, A. Arefazar, G. Naderi, "Thermal and Morphological Properties of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on PA6/NBR," *Iranian Journal of Chemical Engineering*, vol. 8, no. 1, pp. 56-65, (2011).
- [27] H. Yaghoobi, A. Fereidoon, "An Experimental Investigation and Optimization on the Impact Strength of Kenaf Fiber Biocomposite: Application of Response Surface Methodology," *Polymer Bulletin*, vol. 75, no. 8, pp. 3283-3309, (2018).
- [28] G. Naderi, P. G. Lafleur, C. Dubois, "Microstructure-Properties Correlation in Dynamically Vulcanized Nanocomposite Thermoplastic Elastomers Based on PP/EPDM," *Polymer Engineering and Science*, vol. 47, no. 3, pp. 207-217, (2007).
- [29] M. Nakhaei, N. B. Arab, G. Naderi, H. Gollo, "Experimental Study on Optimization of CO<sub>2</sub> Laser Welding Parameters for Polypropylene-Clay Nanocomposite Welds," *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 27, no. 3, pp. 843-848, (2013).
- [30] A. Mostafapour, G. Naderi, M. R. Nakhaei, "Effect of Process Parameters on Fracture Toughness of PP/EPDM/Nanoclay Nanocomposite Fabricated by Novel Method of Heat Assisted Friction Stir Processing," *Polymer Composites.* vol. 39, no. 7, pp. 2336-2346, (2018).
- [31] A.R. Albooyeh, "The Effect of Addition of Multiwall Carbon Nanotubes on the Vibration Properties of Short Glass Fiber Reinforced Polypropylene and Polypropylene Foam Composites," *Polymer Testing*, nol. 74, pp. 86-98, (2019).