



Ferdowsi
University of
Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

<https://jmme.um.ac.ir>



Iron&Steel
Society of Iran

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

Research Article

Hadi Soleymani¹, Abdolhossein Fereidoon² , Alireza Albooyeh³, Mohammad Reza Nakhai⁴

DOI: [10.22067/jmme.2023.80165.1092](https://doi.org/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 perlite 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 perlite 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 perlite 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 150×150×3.2 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 perlite 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,

*Manuscript received: September 1, 2022, Revised, January 22, 2023, Accepted,

¹ MSc. Student, Faculty of Mechanical Engineering, Semnan University.

² Corresponding Author: Professor, Faculty of Mechanical Engineering, Semnan University. Email: afereidoon@semnan.ac.ir.

³ Associate Professor, School of Engineering, Damghan University.

⁴ Assistant 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 perlite 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 perlite 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 perlite 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 perlite 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 perlite 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.

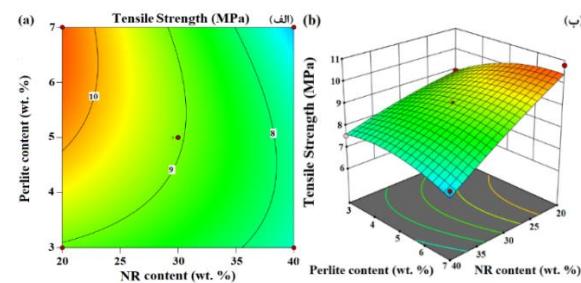


Figure 1- Diagram of a) 2D b) 3D of the effect of interaction parameters on tensile strength

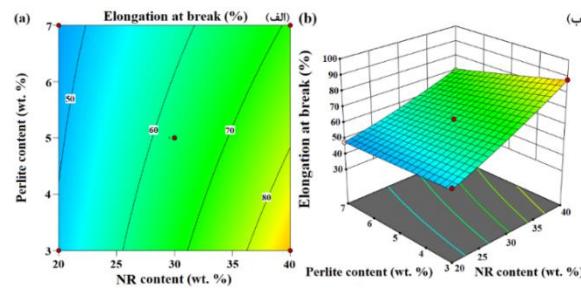


Figure 2- Diagram of a) 2D b) 3D of the effect of interaction parameters on elongation at break

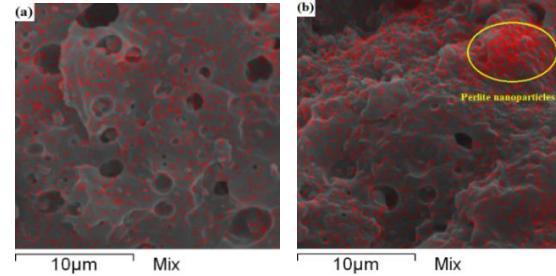


Figure 3- Mapping images of the fracture surface of nanocomposite samples a) PP65/N30/N5 and b) PP61/N30/N9

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^2 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 perlite 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%.



بهینه‌سازی خواص مکانیکی و ساختاری پلی پروپیلن تقویت شده با توکیب لاستیک طبیعی - نانوذرات

* پرلیت با استفاده از روش سطح پاسخ

مقاله پژوهشی

هادی سلیمانی^(۱)عبدالحسین فردودن^(۲)علیرضا آلبويه^(۳)محمد رضا نخعی امروodi^(۴)

DOI: 10.22067/jmme.2023.80165.1092

چکیده در این پژوهش، خواص کششی کامپوزیت پلی پروپیلن/لاستیک طبیعی تقویت شده با نانوذرات پرلیت تولید شده به کمک دستگاه مخلوطکن داخلی دو محوره، مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، از مدل سازی ریاضی آنالیز واریانس با استفاده از روش سطح پاسخ برای مقایسه و تصدیق نتایج آزمون کششی تجربی استفاده شد. نتیجه هر یک از متغیرهای موادی درصد وزنی لاستیک طبیعی و نانوذرات پرلیت بر خصوصیات مکانیکی ترکیبات جدید تولید شده بررسی شد. طبق این بررسی ها، مشاهده شد که مقادیر استحکام کششی و تغییر طول تا شکست در اثر افزایش مقدار لاستیک طبیعی از ۲۰ به ۴۰ درصد وزنی و ثابت بودن مقدار نانوذرات پرلیت در ۳ درصد وزنی، به ترتیب ۱۴/۶۱ و ۷/۶۱ درصد کاهش (از ۸/۹۲ تا ۷/۶۱ مگاپا سکال) و ۷۲ درصد افزایش (از ۵۱/۰۵ تا ۸۷/۸۱ درصد) یافت. نتایج بدست آمده از بهینه‌سازی متغیرها نشان داد، در صورت استفاده از ۳/۲۶۱ درصد وزنی از لاستیک طبیعی و ۴۰/۴۶ درصد وزنی از نانوذرات پرلیت، ماکریم مقادیر استحکام کششی و تغییر طول تا شکست به ترتیب ۸/۳۳۲ و ۷/۴۳۱ مگاپاسکال و درصد حاصل شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی بیانگر تاثیر مثبت افزودن نانوذرات به فاز پایه به واسطه کوچک شدن اندازه فاز الاستومری و در نتیجه افزایش استحکام کششی ماده بود. همچنین، پخش مناسب نانوذرات در زمینه پایه در نمونه ساخته شده با ۵ درصد وزنی پرلیت و ۳۰ درصد وزنی لاستیک طبیعی اتفاق افتاد؛ اما، با افزایش نانوذرات به ۹ درصد وزنی، تراکم و کلرinxگی نانوذرات پرلیت در فاز ترمومیلانستیکی مشاهده شد.

واژه‌های 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 Soleimani Abdolhossein Fereidoon Alireza Albooyeh Mohammad Reza Nakhai

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 perlite 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 perlite nanoparticles were observed in the thermoplastic phase.

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

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱۰/۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱۲/۲۱ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه سمنان، سمنان.

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

Email: afereidoon@semnan.ac.ir

(۳) دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه دامغان، دامغان.

(۴) استادیار، دانشکده مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران.

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 اتیلن چگالی پایین (LLDPE) به طور جداگانه بررسی و تأثیر آن بر روی خواص مکانیکی پلیمرهای پایه توسط فروغ فرد و همکارانش [9] بررسی شده است. نتایج تحقیقات نشان داد، با افزودن نانوذرات خاک رس خواص استحکام تسلیم، مدول کششی و استحکام کششی نانوکامپوزیت بر پایه پلی پروپیلن و پلی اتیلن چگالی پایین نسبت به پلیمرهای خالص افزایش یافت؛ اما، سبب کاهش کرنش شکست نمونه تهیه شده و به موجب آن کاهش میزان استحکام ضربه‌ای در قیاس با پلیمرهای زمینه گردیده است. در مطالعه‌ای از علمی و همکارانش [10]، اثر اندازه نانوذرات کلسیم کربنات (تصفیه نشده) و نانوذرات کلسیم کربنات اصلاح شده با اسید استماریک (تصفیه شده) بر روی ساختار فاز و خصوصیات مکانیکی ترکیب کوبالیم پلی پروپیلن/ لاستیک اتیلن پروپیلن بررسی شد. آنها دریافتند که در اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات (تصفیه نشده) به ترکیب پایه کوبالیمی، استحکام ضربه‌ای نسبت به حالت پلی پروپیلن خالص کاهش داشته و خصوصیات بهینه با افزودن نانوذرات تصفیه شده حاصل شده است که نشان دهنده اهمیت تصفیه مواد است. در پژوهشی دیگر، با استفاده از روش اختلاط مذاب در دستگاه اکسترودر داخلی دو محوره، مستان صاحب و همکارانش [11] به بررسی تأثیر افزودن نانولوله‌های هالوسيت بر خواص مورفولوژی، مکانیکی و حرارتی مخلوط پلی پروپیلن/ لاستیک اي. بي. اس. (ABS) و کامپوزیت‌های آن در حضور و عدم حضور سازگار کننده دوتایی پرداختند. نتایج به دست آمده بیان کرد، عمل تصفیه در قطر قطرات لاستیک 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 اي. بي. اس.، مقادیر تبلور و پایداری حرارتی نمونه تولیدی را افزایش داده است.

مقدمه

امروزه از پلیمرهایی نظری پلی پروپیلن (PP) در مصارف صنعتی و مهندسی، استفاده‌های گوناگونی می‌شود. از آنجایی که این مواد مزیتها بی مانند قالب‌گیری آسان، ارزان بودن، قابلیت بازیافت 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 ترمومپلاستیک‌استومرها باعث شکل‌گیری 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 انعطاف‌پذیری 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/ لاستیک طبیعی انجام دادند. نتایج نشان داد، در اثر افزودن نانوذره

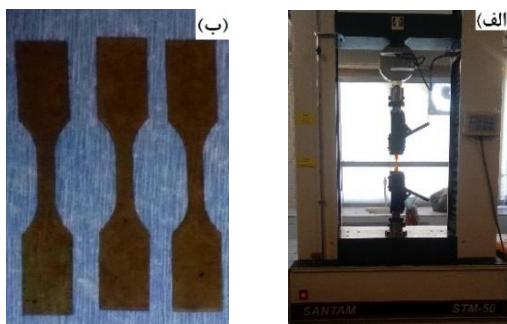
پلی پروپیلن/ اتیلن پروپیلن دی ان مونومر (Ethylene propylene diene monomer) / نانو صفحات گرافن/ نانو الیاف شیشه (PP/EPDM/Graphene/Glass Fiber) انجام دادند. به طوری که از مقادیر ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی از اتیلن پروپیلن دی ان مونومر، ۱ و ۲ درصد وزنی از نانو صفحات گرافن و ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی از نانو الیاف شیشه استفاده شد. نتایج بهینه‌سازی همزمان متغیرها بیانگر این امر بود که تحت درصد های وزنی ۱۵ درصد وزنی از اتیلن پروپیلن دی ان مونومر، ۰/۸۲ درصد وزنی از نانو صفحات گرافن و ۳۰ درصد وزنی از نانو الیاف شیشه، هر دو خواص استحکام ضربه‌ای و مدول الاستیک بالاترین مقدار را به صورت همزمان به خود اختصاص دادند و مقدار R^2 که نشان دهنده مطابقت داده‌های واقعی با داده‌های پیش‌بینی شده توسط روش سطح پاسخ است برای هر دو خواص مذکور بالاتر از ۹۳٪ گزارش شد.

با توجه به مطالعات مختلفی که در راستای بررسی یا بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و ریز ساختار نانو کامپوزیت‌های زمینه پلیمری خصوصاً 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/ لاستیک طبیعی تقویت شده با نانوذرات پرلیت تولید شده به روش اختلاط مذاب در دستگاه مخلوط کن داخلی دو محوره پرداخته شد؛ به نحوی که از ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی و ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ درصد وزنی به ترتیب برای دو فاز لاستیک طبیعی و نانوذرات پرلیت به عنوان متغیرهای ورودی، براساس ماتریس طراحی نرم افزار دیزاین اکسپریت (Design expert) تحت روش مرکب مرکزی (CCD) (Central composite design) استفاده شد. همچنین، به منظور سنجش دقت و بررسی تطابق داده‌های آزمون‌های تجربی با نتایج پیش‌بینی شده از مدل‌های ریاضی، از روش سطح پاسخ کمک گرفته شد.

مواد و روش ساخت نمونه‌ها

برای تولید نمونه‌های 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) خصوصیات هر یک از این مواد گزارش شده است. در شروع فرایند ساخت، ابتدا پلی پروپیلن و نانوذرات پرلیت در آون

امروزه پژوهشگران با استفاده از روش‌های گوناگون بهینه‌سازی نظری روش سطح پاسخ و روش تاگوچی (Taguchi) توانستند وقت و هزینه‌های پژوهش‌های مختلف انجام شده بر روی انواع نمونه‌های نانو کامپوزیتی را به واسطه ماتریس طراحی، آزمایش پیشنهادی در نرم افزارهای موجود مانند دیزاین اکسپریت، به طور قابل توجهی کاهش دهند [12]. از این رو در ادامه به مطالعه تحقیقات صورت گرفته در خصوص بهینه‌سازی مواد پلیمری مبتنی بر پلی پروپیلن پرداخته شده است. در همین راستا، بختیاری و همکارانش [13] در مقاله‌ای، به رویکردی برای بهینه‌سازی خواص مکانیکی نانو کامپوزیت پلی پروپیلن/ لاستیک نیتریل بوتادین/ نانولوله هالوسیت (Halloysite) / پلی پروپیلن- جی- مالیک آندرید (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- مالیک آندرید پراکنده‌گی 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 افروزن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به فاز زمینه ترمولپلاستیک الاستومر پلی پروپیلن/ پلی اتیلن چگالی پایین (PP/LLDPE/TiO₂) و تأثیر 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 درصد های وزنی ۶۰، ۲/۶ و ۲/۳ به ترتیب برای مواد پلی اتیلن 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 نانو کامپوزیت‌های بر پایه پلی پروپیلن و پلی اتیلن 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 مکانیکی استحکام ضربه‌ای و مدول الاستیک ترکیب هیریدی



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

آماده‌سازی نمونه‌ها جهت آزمون ساختاری

در فرایند آماده‌سازی نمونه‌ها برای آزمون عکسبرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی، ابتدا برای گستن 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 فلزی با رسانایی الکتریکی بالا است برای جذب الکترون‌های آزاد بر روی سطح بستر شکست نمونه‌ها استفاده شد؛ به طوری که پیش از عکسبرداری، لایه بسیار نازکی از ورقه‌های طلا روی نواحی شکست نمونه‌ها قرار داده شد.

طراحی آزمایش

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 می‌باشد. به گونه‌ای که با در نظر گرفتن متغیرهای تأثیرگذار بر روی نتایج

تحت دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان ۲۴ ساعت، جهت حذف رطوبت احتمالی قرار داده شدند. پس از آن، طبق درصدهای وزنی معین که برای هر سه ماده پلیمری، الاستومری و نانوذرات پرلیت مشخص شده است، از دستگاه مخلوطکن داخلی محصول شرکت Brabender Company (Brabender Company) با دو محوره گرد نده، برای ترکیب مواد تحت دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد 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 $150 \times ۱۵۰ \times ۳/۲$ میلی‌متر استفاده شد تا مخلوط مذاب به دست آمده در مرحله قبل تحت فشار ۱۵۰ بار و دمای ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۱۵ دقیقه پرس شود [16-18].

جدول ۱ خصوصیات مواد اولیه

مواد	خصوصیات
پلی‌پروپیلن (PP)	چگالی شانص جریان مذاب سختی
لاستیک طبیعی (NR)	چگالی ناخالصی انعطاف‌پذیری
نانوذره پرلیت (Perlite)	چگالی شانص سختی

تهیه نمونه‌های آزمون کشش

در این مطالعه، با بهره‌گیری از استاندارد ASTM D638 نمونه‌های آزمون کشش به صورت دمبلی‌شکل توسط دستگاه لیزر (CNC) از صفحات مربعی قالب‌گیری شده تحت دستگاه پرس، بریده شدند. سپس، با کمک دستگاه کشش سtantam، نمونه‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۵ میلی‌متر در دقیقه به طور مستقل تحت کشش قرار گرفتند (شکل ۱). از طرفی، به سبب کاهش درصد اشتباها، افزایش دقت نتایج حاصل شده و اعتبار بخشی به داده‌های آزمایشگاهی، به ازای هر ترکیب ۳ نمونه دمبلی شکل ایجاد شد تا آزمون کشش برای هر یک از ترکیبات نانوکامپوزیتی ۳ مرتبه تکرار شود. از این رو، نتایج حاصل شده برای داده‌های نهایی کشش، معدلی از ۳ مرتبه تکرار آزمایش برای هر ترکیب ساخته شده بود.

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

حدود تغییرات					علائم اختصاری	واحد	متغیرها
-۲	-۱	۰	۱	۲			
۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	N	درصد وزنی (wt. %)	لاستیک طبیعی (NR)
۱	۳	۵	۷	۹	P	درصد وزنی (wt. %)	نانوذره پرلیت (Perlite)

جدول ۳ نام گذاری نمونه‌ها بر اساس درصد وزنی مواد

نانوذرات پرلیت (درصد وزنی)	لاستیک طبیعی (درصد وزنی)	کد نمونه‌ها	ردیف
۰	۳۰	PP۷۰/N۳۰/P۰	۱
۵	۳۰	PP۶۵/N۳۰/P۵	۲
۵	۳۰	PP۶۵/N۳۰/P۵	۳
۵	۳۰	PP۶۵/N۳۰/P۵	۴
۹	۳۰	PP۶۱/N۳۰/P۹	۵
۱	۳۰	PP۶۹/N۳۰/P۱	۶
۵	۵۰	PP۴۵/N۵۰/P۵	۷
۵	۱۰	PP۸۵/N۱۰/P۵	۸
۷	۴۰	PP۵۳/N۴۰/P۷	۹
۳	۴۰	PP۵۷/N۴۰/P۳	۱۰
۷	۲۰	PP۷۷/N۲۰/P۷	۱۱
۳	۲۰	PP۷۷/N۲۰/P۳	۱۲

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 خطاها 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 P ذکر شده در این جدول برای

نهایی یعنی درصد وزنی مواد تشکیل دهنده، اثر مربوطات و برهمکنش بین آنها، می‌توان خواص مکانیکی مذکور را پیش‌بینی کرد. از این رو، با بهره‌گیری از معادله (۱) و مدل‌های ریاضی تهیه شده می‌توان در جهت پیش‌بینی خواص مکانیکی گام برداشت.

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

با توجه به معادله بالا، ضرایب β_i و β_{ii} بیانگر ضرایب رگرسیون، β_0 و ϵ به ترتیب نشان دهنده ضریب ثابت و ماتریس خطای استنده هستند. همچنین، در این معادله x_i و X_j 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، محدوده عملکرد این متغیرها نیز بر اساس مدل پنج سطحی در جدول (۲) ارائه شد و آزمایش‌ها 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 میانگین‌گیری از اعداد به دست آمده، نتایج از ترانس مشخص و قابل اتکایی برخوردار باشند. از طرفی، نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ در این جدول سه بار تکرار شده است. با بررسی نمونه‌های دمبلي شکل تولید شده، مشاهده شد نمونه‌ها نقص و ایرادي نظیر ترک یا ناپيوستگي بر روی سطح خود نداشتند که سبب تغيير در نتيجه آزمایش شوند و صحت نتایج را تحت تأثير قرار دهند. در نهايـت، پس از اتمام آزمایش کشش، به بررسی آنالیز واريانس داده‌های حاصل شده از نرم‌افزار پرداخته شد. از نتایج آنالیز واريانس و حل معادله رگرسیون که برای تخمین ميزان استحکام کششی و تغيير طول تا شکست کاربرد دارد، می‌توان درستی نتایج آزمایش و مدل‌سازی صورت گرفته در نرم‌افزار را به کمک نموذار مقادير تجربی بر حسب پیش‌بینی انجام شده نسبت به خط مبنای ۴۵ درجه بررسی کرد.

طبيعي، مقدار استحکام کششی ترکیب کاهش یافت. 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، می‌توان به اهمیت مقادیر انتخاب شده برای متغیرهای موادی در جهت بیشینه و کمینه کردن خصوصیات مکانیکی، رفتار فازها و فصل مشترک بین آنها در نانوکامپوزیت تهیه شده پی برد. با توجه به اهمیت ویژه اندازه فازها در ریزساختار ترکیب، به کمک تصاویر میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM) (Scanning electron microscopy) مقداری بر روی این نحوه تأثیر درصدهای مختلف متغیرهای موادی در تحقیقات خواص مورد بحث و بررسی قرار گرفت. با استناد به تحقیقات صورت گرفته توسط محققان [۱۹, ۲۰]، می‌توان نشان داد که کاهش اندازه فاز لاستیکی به واسطه نفوذ ذرات پلیمر در بین نانوذرات اتفاق می‌افتد. این موضوع دلیلی بر تشکیل پیوندهای مستحکم مولکولی بین ذرات لاستیک و نانوذرات با فاز زمینه پلیمری است [۲۱]. از سویی دیگر با توجه به نتایج تجربی حاصل شده از آزمون کشش برای نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیتی می‌توان بیان کرد که برای سه نمونه N_۳/P_۱, N_۳/P_۵, N_۳/P_۹، PP_۹/N_۳/P_۹، PP_۹/N_۳/P_۹، روند افزایشی نانوذرات پرلیت از ۱ به ۵ درصد وزنی موجب شد تا استحکام کششی ۲۳/۲۳ درصد افزایش یابد. 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_۹/N_۳/P_۹ است؛ اما، افزایش مقدار درصد وزنی نانوذرات پرلیت به ۹ درصد وزنی در نمونه PP_۹/N_۳/P_۹ منجر به تراکم و کلوخگی نانوذرات در فاز پایه پلیمری پلی پروپیلن / لاستیک طبیعی شده است [۲۲-۲۴].

مؤلفه‌های مستقل (P)، برهمنکش بیشان (N×P) و اثر مربّعات (P², N²) در صورتی که کمتر از ۰/۰۵ باشند، در مدل ریاضی برای محاسبه مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده به روش آنالیز واریانس شرکت داده شدند و از ضریب اطمینان ۹۵ درصدی برخوردار هستند. از این رو، با مقایسه ضرایب P از ۰/۰۵ بزرگتر است و در مدل ریاضی تعیین شده برای داده-های تجربی و پیش‌بینی شده به دلیل تأثیر ناچیز قرار داده نمی‌شود. در نتیجه، روابط (۲) و (۳) برای مدل ریاضی مقادیر استحکام کششی در دو حالت تجربی و پیش‌بینی شده به صورت زیر بیان شده است:

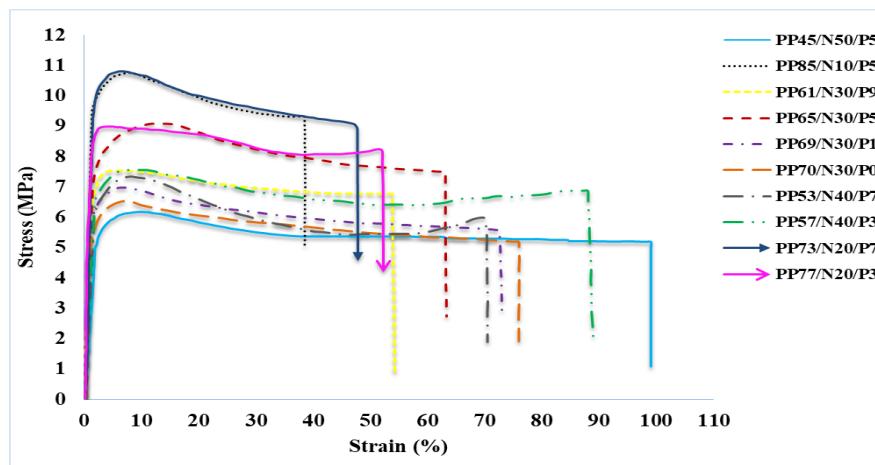
مدل تجربی:

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

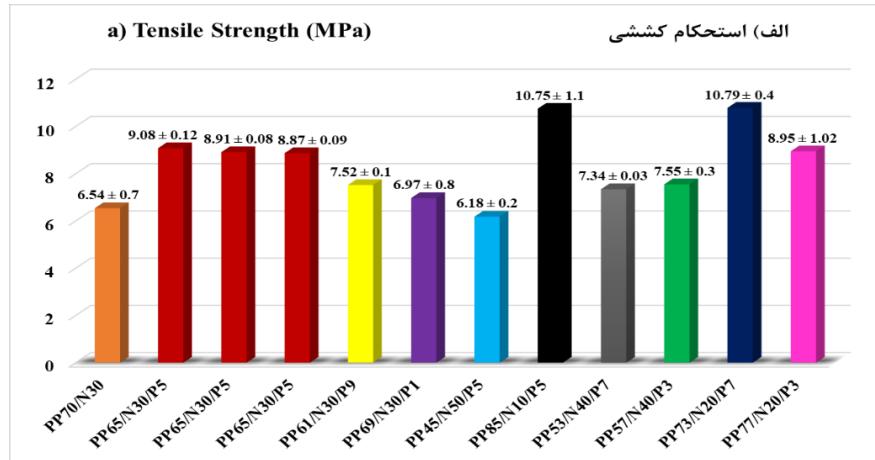
مدل پیش‌بینی شده:

$$\text{Tensile Strength (MPa)} = (9.06 - 1.17 \times N) + (0.227 \times P) - (0.512 \times N \times P) - (0.433 \times P^2) \quad (3)$$

طبق آزمایش‌های انجام شده، مشاهده می‌شود 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 پیش‌بینی شده برای مقادیر استحکام کششی در شکل (۴) ارائه شده است. با توجه به این نمودارها می‌توان 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



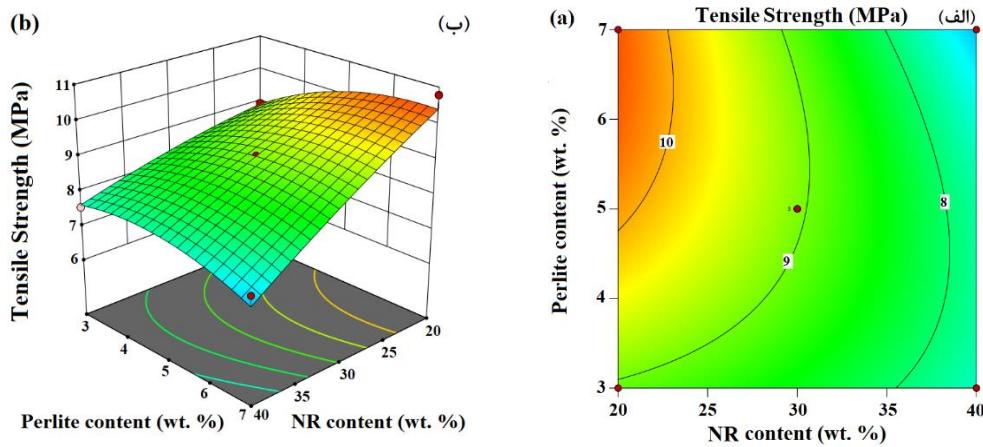
شکل ۲ نمودار تنش-کرنش استخراج شده از آزمون کشش



شکل ۳ نمودار نتایج داده‌های استحکام کششی

جدول ۴ آنالیز واریانس مقادیر استحکام کششی

متغیرها	مجموع مربعات	درجه آزادی	مربعات اصلی	آزمون فیشر	ضریب پی
رابطه	۲۱/۶۶	۵	۴/۳۳	۵۴/۹۰	۰/۰۰۰۲
N: NR	۱۶/۳۱	۱	۱۶/۳۱	۲۰۶/۷۳	<۰/۰۰۰۱
P: Perlite	۰/۶۲۱۱	۱	۰/۶۲۱۱	۷/۸۷	۰/۰۳۷۷
N×P	۱/۰۵	۱	۱/۰۵	۱۳/۳۲	۰/۰۱۴۸
N ²	۰/۳۲۰۰	۱	۰/۳۲۰۰	۴/۰۶	۰/۱۰۰۲
P ²	۳/۶۳	۱	۳/۶۳	۴۶/۰۳	۰/۰۰۱۱
(Residual)	۰/۳۹۴۵	۵	۰/۰۷۸۹	----	----
(Lack of Fit)	۰/۱۳۶۹۶	۳	۰/۱۲۲۲	۹/۹۱	۰/۰۹۳۱
ضریب همبستگی تعديل یافته = ۰/۹۸۲۱			ضریب همبستگی واقعی = ۰/۹۶۴۲		
ضریب همبستگی برآورده شده = ۰/۸۴۸۷			نسبت سیگنال به نویز (Adeq precision) = ۲۲/۴۸۰۰		



شکل ۴ نمودارهای (الف) دو بعدی و (ب) سه بعدی اثر برهمکنش‌های 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 طبیعی و پرلیت به کار رفته در ترکیب به طور همزمان افزایش یابند، از مقدار بیشینه خاصیت تغییر طول تا شکست به مرور کاسته می‌شود و روند کاهشی در پیش می‌گیرد. به نحوی که پایین‌ترین تغییر طول تا شکست برای نمونه‌های PP۸۵/N۱۰/P۵، PP۶۱/N۳۰/P۹ و PP۷۷/N۲۰/P۳، PP۷۳/N۲۰/P۷، ۳۸/۴۷، ۴۰/۱۵ و ۵۲/۸۶ درصد ثبت شد. علت این موضوع را می‌توان کاهش مقدار لاستیک به کار رفته در ترکیب پایه برای سه نمونه نخست نسبت به نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ و دیگر نمونه‌ها دانست که موجب کاهش خاصیت ارجاعی و در نتیجه کاهش مقدار تغییر طول تا شکست آنها شده است. به علاوه، کاهش ۸/۹۱ درصدی مقدار تغییر طول تا شکست نمونه PP۷۳/N۲۰/P۷ نسبت به نمونه PP۷۷/N۲۰/P۳ را می‌توان از طریق قانون و اثبات کرد. به طوری که، کاهش اندازه ناحیه الاستومری در فاز پایه بر اثر افزایش درصد وزنی نانوذرات به ماتریس پایه و تأثیر مستقیم آن بر روی ویسکوزیته نسبت فاز پایه پلیمری (پلی پروپیلن) و فاز الاستومری (لاستیک طبیعی) نشئت گرفته است. همچنین، کاهش مقدار تغییر طول تا شکست ماده برای نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ به دلیل تجمع و کلوخگی نانوذرات در فاز زمینه پلیمری رخ داده است که سبب تشکیل نقاط تمرکز تنفس در ریزساختار نمونه و کاهش مقاومت آن در لحظه تغییر طول تا شکست می‌شود [22,25,26].

تغییر طول تا شکست

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 P^2 در نگارش روابط (مدل) ریاضی به واسطه ضریب P بالاتر از ۰/۰۵ و تأثیر اندک بر روی مقدار پاسخ نهایی حذف شده است. به عبارت دیگر، مؤلفه‌های مستقل (N , P), برهمکش ($N \times P$) و مربعات (N^2 , P^2) از اطمینان ۹۵ درصدی به جهت ضریب P پاییتر از ۰/۰۵ در تعیین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده تغییر طول تا شکست با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اسپریت مؤثر هستند و در تشکیل مدل ریاضی نهایی نقش اساسی دارند. بنابراین، مدل نهایی حاصل شده برای مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده تغییر طول تا شکست به ترتیب در روابط (۴) و (۵) ارائه شده است.

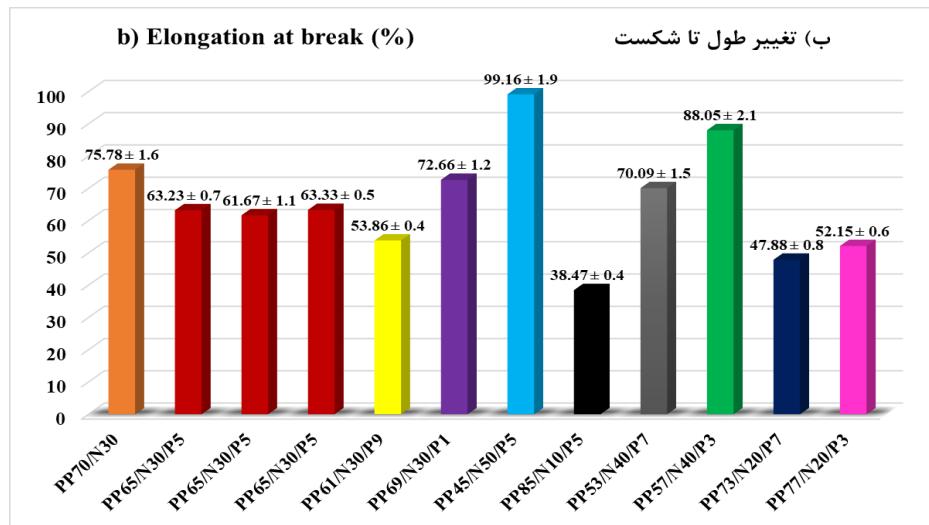
مدل تجربی:

$$\begin{aligned} \text{Elongation at break (\%)} = & (19.109 + 1.444 \times N) + (2.333 \times P) \\ & - (0.171 \times N \times P) + (0.015 \times N^2) \end{aligned} \quad (4)$$

مدل پیش‌بینی شده:

$$\begin{aligned} \text{Elongation at break (\%)} = & (62.82 + 14.96 \times P) - (4.99 \times N) \\ & - (3.42 \times N \times P) + (1.51 \times N^2) \end{aligned} \quad (5)$$

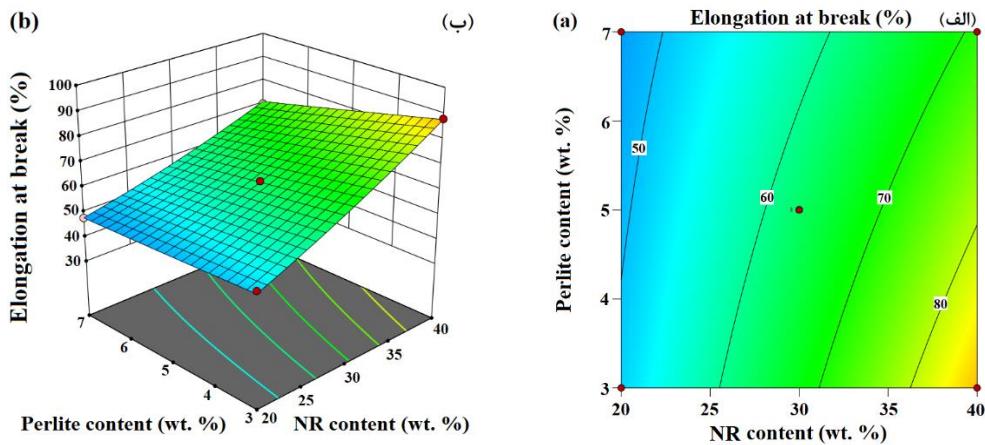
شکل (۶) بیانگر نمودارهای سطح پاسخ (الف) دو بعدی و (ب) سه بعدی برای خاصیت تغییر طول تا شکست است. طبق این نمودارها ملاحظه می‌شود که مقدار بیشینه حاصل شده برای



شکل ۵ نمودار نتایج داده‌های تغییر طول تا شکست

جدول ۵ آنالیز واریانس مقادیر تغییر طول تا شکست

متغیرها	مجموع مریعات	درجه آزادی	مریعات اصلی	آزمون فیشر	ضریب پی
رابطه	۳۰۷۹/۱۹	۵	۶۱۵/۸۴	۶۲۹/۹۸	.</۰۰۰۱
N: NR	۲۶۸۴/۷۲	۱	۲۶۸۴/۷۲	۲۷۴۶/۳۹	.</۰۰۰۱
P: Perlite	۲۹۸/۳۰	۱	۲۹۸/۳۰	۳۰۵/۱۵	.</۰۰۰۱
N×P	۴۶/۸۵	۱	۴۶/۸۵	۴۷/۹۳	.۰/۰۰۱۰
N ²	۴۴/۱۰	۱	۴۴/۱۰	۴۵/۱۱	.۰/۰۰۱۱
P ²	۰/۲۹۱۰	۱	۰/۲۹۱۰	۰/۲۹۷۷	.۰/۶۰۸۸
باقیمانده	۴/۸۹	۵	۰/۹۷۷۵	-----	-----
عدم تناسب	۳/۱۲	۳	۱/۰۴	۱/۱۸	.۰/۴۸۸۸
ضریب همبستگی تعديل یافته = ۰/۹۹۸۴	۰/۹۹۸۴				ضریب همبستگی واقعی = ۰/۹۹۶۸
ضریب همبستگی برآورد شده = ۰/۹۸۸۳	۰/۹۸۸۳				نسبت سیگنال به نویز = ۸۱/۹۳۵۳



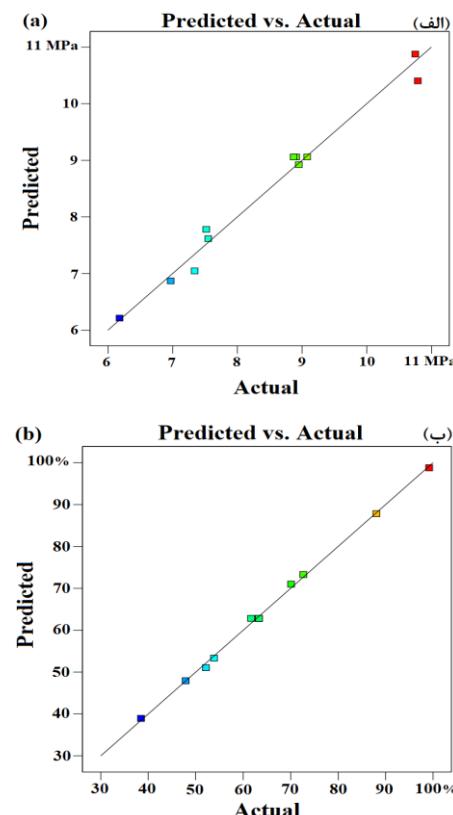
شکل ۶ نمودارهای (الف) دو بعدی و (ب) سه بعدی اثر بر همکنش‌های متغیرهای موادی بر خاصیت تغییر طول تا شکست

بهینه‌سازی همزمان متغیرهای ورودی

هدف از نمودارهای دو بعدی و سه بعدی ارائه شده در بخش نتایج و بحث، پیدا کردن بهینه‌ی 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 بهینه‌ی 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 لاستیک می‌دهد. این منحنیها تأثیر هر یک از متغیرهای ورودی لاستیک طبیعی و نانوذرات پرلیت را به نحوی که سایر متغیرها 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 الاستومری و به دنبال آن کاهش سطح مقطع تسليم نمونه‌ها می‌شود که در نهایت منجر به افزایش تنفس 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، می‌توان مشاهده کرد که خاصیت استحکام کششی با افزایش نانوذرات پرلیت تا حد معینی افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر نانوذرات پرلیت این خصوصیت مکانیکی کاهش می‌یابد. این تغییر روند حاکمی از توزیع یکنواخت و از هم باز شدگی بهتر نانوذرات در نمونه PP₆₅/N₃₀/P₅ و تراکم و کلوخگی نانوذرات پرلیت در فاز پایه به سبب افزایش مقدار درصد وزنی آن به ۹ در نمونه PP₆₁/N₃₀/P₉ است (این امر در ادامه در بررسیهای میکروسکوپ الکترونی رویشی 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 آنها در اطراف فاز الاستومری اتفاق افتاده است. همان‌طور که در شکل‌های (۹) و (۱۰) مشخص است، تغییر مقدار درصد وزنی متغیرهای موادی (ورودی) می‌تواند بر روی خواص مکانیکی استحکام کششی و تغییر طول تا شکست نانوکامپوزیت تولید شده اثر مثبت یا منفی داشته باشد. از این رو، طبق

بررسی صحت مدل‌های ریاضی

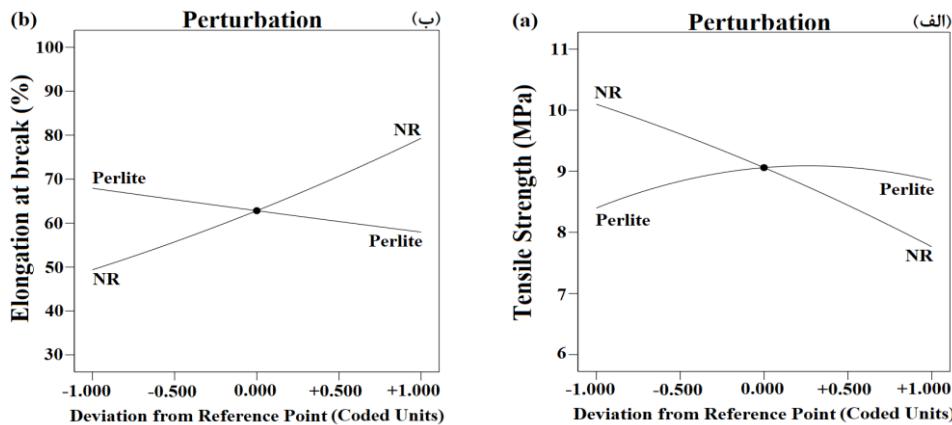
نمودار اعتبارسنجی داده‌های تجربی بر حسب نتایج پیش‌بینی شده در شکل (۷) برای دو خواص (الف) استحکام کششی و (ب) تغییر طول تا شکست به جهت بررسی میزان صحت نتایج به دست آمده، ارائه شده است. در این نمودار، با توجه به نزدیکی نتایج مدل‌های ریاضی و داده‌های تجربی حاصل شده از آزمون کشش برای دو خاصیت استحکام کششی و تغییر طول تا شکست نسبت به خط معیار ۴۵ درجه، مشاهده می‌شود که نتایج تجربی و پیش‌بینی شده از مطابقت بالای 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 ۰/۲، اثبات شد که مدل‌های ریاضی از قابلیت اطمینان بالایی در پیش‌بینی خواص استحکام کششی و تغییر طول تا شکست برخوردارند و نتایج داده‌های تجربی درست و قابل اتکا هستند [۲۷].



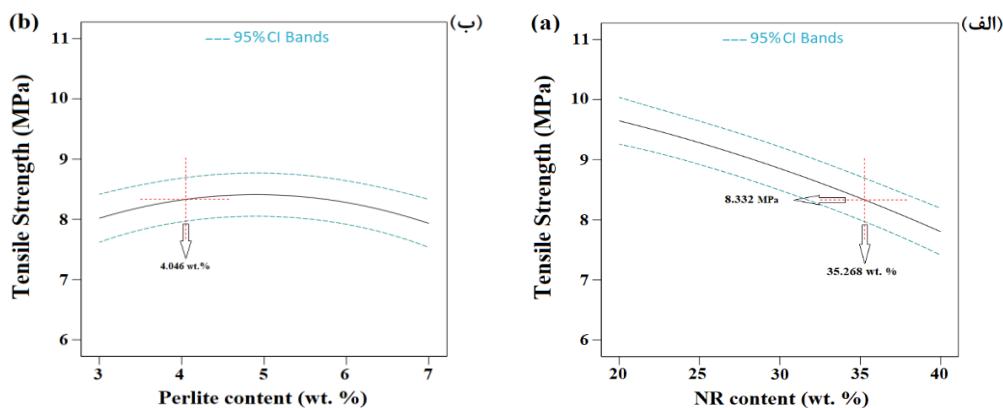
شکل ۷ نمودار مقادیر تجربی به مقادیر پیش‌بینی شده برای دو خاصیت (الف) استحکام کششی و (ب) تغییر طول تا شکست

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.

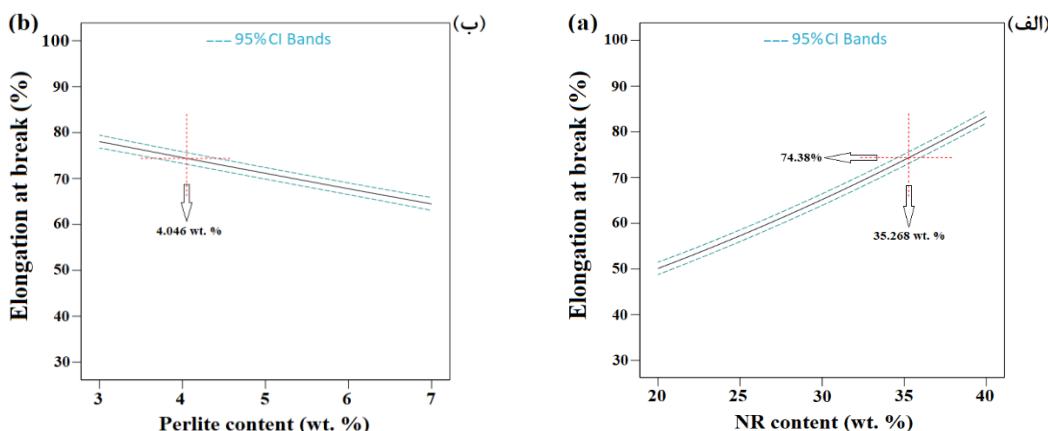
بررسی‌های صورت گرفته دریافت شد که برای بیشینه کردن همزمان این دو خواص مکانیکی، می‌بایست یک تابع هدف را به کمک مدل‌های ریاضی ایجاد شده و جداول آنالیز واریانس (۴) و (۵) تعیین کرد تا مقدار درصد وزنی بهینه هر کدام از متغیرهای موادی در جهت بیشینه‌سازی استحکام کششی و تغییر طول تا



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

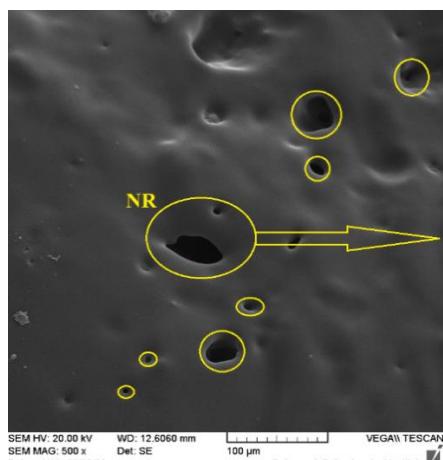
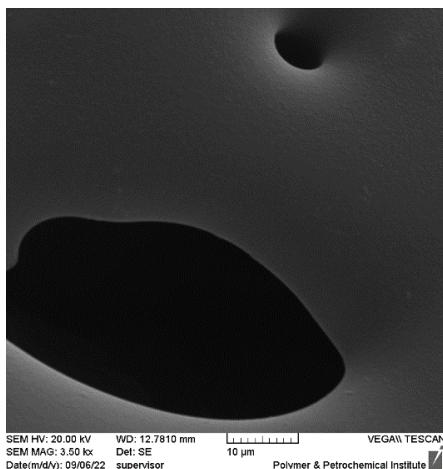


شکل ۱۰ مقادیر بهینه متغیرهای موادی (الف) لاستیک طبیعی و (ب) نانوذرات پرلیت جهت تعیین مقدار بیشینه تغییر طول تا شکست

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

متغیرها	درصد وزنی بهینه	استحکام کششی (MPa)	تغییر طول تا شکست (%)
لاستیک طبیعی (NR)	۳۵/۲۶۸	۸/۳۳۲	۷۴/۳۸
نانوذره پرلیت (Perlite)	۴۰/۴۶		

است [28]. از طرفی، افزایش بیشتر مقدار نانوذرات پرلیت از ۵ به ۹ درصد وزنی باعث شد تا نانوذرات در فاز پلیمری کلخه شده و از تراکم بالایی نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار باشند. به همین علت، اثر مخبری بر روی مقدار خواص استحکام کششی و تغییر طول تا شکست نمونه PP_{61/N_{30/P₉}} نسبت به نمونه PP_{65/N_{30/P₅}} گذاشته است. این رفتار به دلیل ایجاد نقاط تمرکز تشن در نواحی کلخه‌گی (ناحیه مشخص شده در شکل ۱۱-ج) که منجر به کاهش خواص مکانیکی نمونه PP_{61/N_{30/P₉}} می‌شود، اتفاق افتاده است [29-31].



(الف)

نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

سه نمونه (الف) PP_{70/N_{30/P₀}}, (ب) PP_{65/N_{30/P₅}} و (ج) PP_{61/N_{30/P₉}} برای عکس‌برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی انتخاب شدند. این انتخاب به جهت مقایسه بهتر اثر افزودن نانوذرات به ترمопلاستیک الاستومر پایه و تأثیر افزایش مقدار آن از ۵ به ۹ درصد وزنی صورت گرفته است. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر از سطح شکست نمونه‌های (الف) PP_{70/N_{30/P₀}}, (ب) PP_{65/N_{30/P₅}} و (ج) PP_{61/N_{30/P₉}} 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 تولوئن خارج شده است. با توجه به این تصاویر دریافت شد که پس از افزودن نانوذرات به فاز گرفتن نانوذرات در اطراف این فاز الاستومری به جهت قرار گرفتن نانوذرات در نزدیکی فاز کوچک شده است. به طوری که اندازه فاز الاستومری در نمونه PP_{61/N_{30/P₉}} کوچکتر از نمونه PP_{65/N_{30/P₅}} و نمونه PP_{70/N_{30/P₀}} است [20,24]. مشاهده تصاویر مپینگ (Mapping) دو نمونه (ب) PP_{61/N_{30/P₉}} و (ج) PP_{65/N_{30/P₅}} (شکل ۱۱) نشان داد، پخش مناسب نانوذرات پرلیت در فاز پلیمری در نمونه PP_{65/N_{30/P₅}} که حاوی ۵ درصد وزنی از نانوذرات پرلیت است، رخ داده است. از این رو، افزایش ۳۸/۸۳ درصدی استحکام کششی نمونه PP_{65/N_{30/P₅}} در مقایسه با نمونه PP_{70/N_{30/P₀}} ناشی از افزودن نانوذرات پرلیت به فاز پلیمری و کاهش چگالی آن (نسبت حجم به سطح به ترتیب برای دو فاز پلیمری و الاستومری) به سبب کاهش اندازه فاز الاستومری و در نتیجه افزایش میزان استحکام در برابر کشش

نتیجه‌گیری

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 دیزاين اکسپرت و روش مرکب مرکزی، در شرایطی که از ۱۰ ، ۲۰ ، ۳۰ ، ۴۰ و ۵۰ درصد وزنی لاستیک طبیعی و ۱ ، ۳ ، ۵ و ۹ درصد وزنی نانوذرات پرلیت در تهیه مخلوط کمک گرفته شد، ماتریس طراحی نمونه‌ها برای 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 می‌توان 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 می‌توان بیان داشت که نتایج از صحت و دقت بالایی برخوردار بوده و مقادیر R^2 برای این دو خاصیت به ترتیب $۰/۹۸۲۱$ و $۰/۹۹۸۴$ گزارش شد.

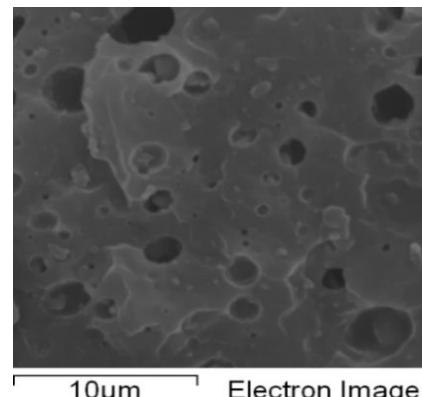
۲. مشاهده نمودارهای دو بعدی و سه بعدی سطح پاسخ برای دو خاصیت کششی بیانگر کاهش $۱۴/۶۸$ درصدی (از $۸/۹۲$ تا $۷/۶۱$ مگاپاسکال) استحکام کششی و افزایش ۷۲ درصدی (از $۵۱/۰۵$ تا $۸۷/۸۱$ درصد) تغییر طول تا شکست در اثر افزایش مقدار لاستیک طبیعی از ۲۰ به ۴۰ درصد وزنی و ثابت بودن مقدار نانوذرات پرلیت در ۳ درصد وزنی است.

۳. نتایج حاصل از بهینه‌سازی چند متغیره اثبات کرد در شرایطی که مقادیر لاستیک طبیعی و نانوذرات پرلیت به ترتیب $۳۵/۲۶۸$ و $۴۰/۴۶$ درصد وزنی باشند، هر دو خواص مکانیکی به طور همزمان در مقدار بیشنه خود قرار می‌گیرند. به نحوی که مقدار استحکام کششی $۸/۳۳۲$ مگاپاسکال و مقدار تغییر طول تا شکست $۷۴/۳۸$ درصد تعیین شد.

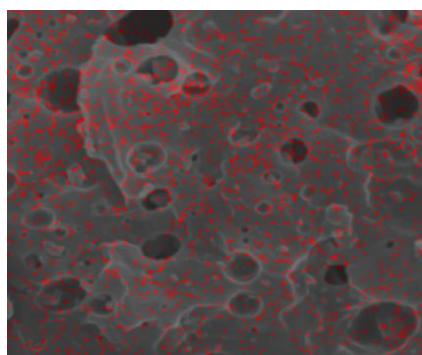
۴. مقایسه ت صاویر میکرو سکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های

$PP_{۶۵}/N_{۳۰}/P_۵$ و $PP_{۷۰}/N_{۳۰}/P_۰$

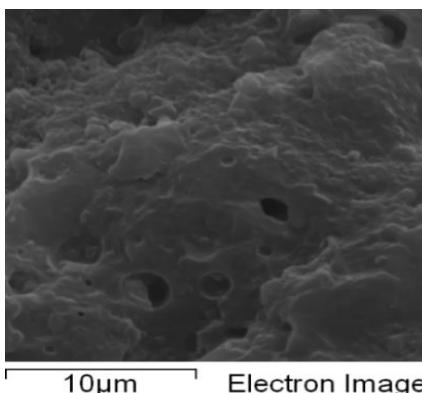
درصد وزنی از نانوذرات پرلیت به فاز ترمoplastیکی پایه به واسطه تجمع آنها در اطراف فاز الاستومری سبب کاهش اندازه حفره‌های الاستومری تشکیل شده نسبت به نمونه



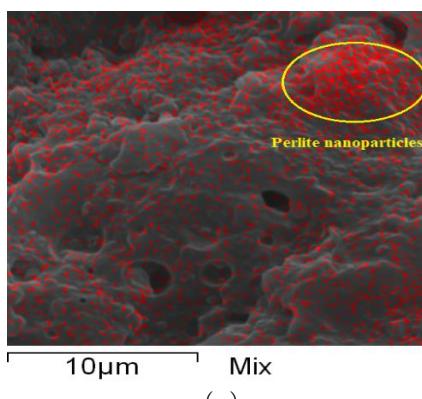
10μm Electron Image



10μm Mix (b)



10μm Electron Image



10μm Mix (c)

شکل ۱۱ تصاویر SEM و Mapping گرفته شده از سطح شکست نمونه‌های نانوکامپوزیتی (الف) $PP_{۶۵}/N_{۳۰}/P_۵$ و (ب) $PP_{۷۰}/N_{۳۰}/P_۰$ و (ج) $PP_{۶۱}/N_{۳۰}/P_۹$

در نمونه PP₆₅/N₃₀/P₉ 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.

تقدیر و تشکر

بدون نانوذره شده و در نتیجه افزایش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت تولیدی را به همراه دارد.

۵. بررسی تصاویر میکنگ برای دو نمونه PP₆₅/N₃₀/P₅ و PP₆₁/N₃₀/P₉، نشان دهنده پخش مناسب نانوذرات پرلیت در فاز پایه پلیمری در نمونه PP₆₅/N₃₀/P₅ است که سبب افزایش ۳۸/۸۳ درصدی استحکام کششی نسبت به نمونه بدون نانوذره شده است. همچنین، کلخنگی نانوذرات پرلیت

مراجع

- [1] 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/CaCO₃ 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/TiO₂) 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/TiO₂ 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 CO₂ 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*, no. 74, pp. 86-98, (2019).