



بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیتهای هیبریدی بر پایه پلی پروپیلن به کمک طراحی آزمایش

منا گل پرور¹، محمد فسیحی^{2*}

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

2- استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

* تهران، صندوق پستی 163-16756، mfasihi@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>دریافت: 96/6/8 پذیرش: 96/7/5</p> <p>کلیدواژگان: پلی پروپیلن نانوکامپوزیت خواص کششی مقاومت ضربه طراحی آزمایش</p>	<p>پلی پروپیلن دارای چقرمگی و مقاومت ضربه پایینی است و برای خیلی از کاربردها نیاز به اصلاح دارد. اضافه کردن الاستومرها جهت تقویت چقرمگی و مقاومت ضربه به طور معمول استفاده می‌شود، اما سبب افت مدول و استحکام کششی می‌گردد. در این پژوهش یک کامپوزیت هیبریدی پلی پروپیلن/ترموپلاستیک الاستومر/نانو سیلیکا/ سازگارکننده به روش اختلاط مذاب تهیه گردید و اثر همزمان نانوذره، الاستومر و سازگارکننده بر روی خواص کششی و ضربه نمونه‌ها به کمک روش طراحی آزمایش سطح پاسخ مطالعه شد. نتایج میکروسکوپی نشان دادند که آلیاژ تولیدی یک آلیاژ دو فازی بوده که اندازه ذرات الاستومر آن در حدود 100-400 نانومتر است و با افزایش درصد ترموپلاستیک الاستومر، اندازه ذرات آن در آلیاژ افزایش می‌یابد. اندازه ذرات نانوسیلیکا در حضور سازگار کننده بین 40-90 نانومتر بوده است، اما عدم استفاده از سازگار کننده سبب ایجاد کلوخه‌هایی از نانوذرات در کامپوزیت می‌گردد. با افزایش میزان ترموپلاستیک الاستومر، کرنش شکست و استحکام ضربه افزایش می‌یابد، درحالی که مدول یانگ و استحکام کششی با کاهش همراه است. اثر نانوذرات سیلیکا بر روی خواص مکانیکی به مقدار زیادی به حضور یا عدم حضور سازگارکننده ارتباط دارد. افزایش نانوسیلیکا در عدم حضور سازگار کننده سبب کاهش استحکام کششی و مقاومت ضربه می‌گردد. همچنین افزایش نانوسیلیکا در حضور سازگارکننده سبب افزایش مدول الاستیک می‌گردد. بر اساس نتایج بدست آمده از طراحی آزمایش، روابط ریاضی برای پیش بینی خواص مکانیکی ارائه گردید. استفاده از سیستم هیبریدی امکان بهبود چشمگیر مقاومت ضربه پلی پروپیلن، بدون افت مدول الاستیک را فراهم نمود.</p>

Investigation of mechanical properties of polypropylene-based hybrid nanocomposites using experimental design

Mona Golparvar, Mohammad Fasihi*

School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

* P.O.B. 16756-163, Tehran, Iran, mfasihi@iust.ac.ir

Keywords	Abstract
<p>Polypropylene Nanocomposite Tensile properties Impact strength Experimental design</p>	<p>Polypropylene has a poor toughness and impact strength. So, it needs to modification for some applications. Addition of elastomers to PP to enhance the toughness is a traditional way, but it causes to decrease of the modulus and tensile strength of products. In this research a hybrid composite system including PP, thermoplastic elastomer, nanoparticle and compatibilizer was prepared by melt mixing method. The interaction effect of nanoparticle, thermoplastic elastomer, and compatibilizer on the tensile and impact properties of composites were studied using the experimental design technique; response surface methodology. The results of microscopy analysis showed that the blends were two-phase, where thermoplastic elastomer was dispersed phase. The elastomeric particle size was in the range of 100-400 nm and by increasing the rubber content, rubber particle size increased. Nanosilica dispersed in the presence of compatibilizer had a particle size between 40-90 nm, while the lack of compatibilizer created some agglomerations of nanoparticles. As elastomer content increased, the strain of failure and impact strength of nanocomposites increased, while the Young modulus and tensile strength were decreased. Addition of nanosilica to the PP in the absence of compatibilizer lowered the tensile and impact strengths. While, addition of nanosilica along with compatibilizer improved the tensile modulus of blends. According to the experimental design results, some mathematical relations were presented to predict the mechanical properties. The optimal hybrid nanocomposite had significantly higher impact strength than pure PP while their moduli were in the same order.</p>

1- مقدمه

قیمت ارزان، رو به افزایش است. این ترموپلاستیک کاربردهای زیادی در صنایع فیلم های بسته بندی، لوله، الیاف و قطعات خودرو دارد. اما نقطه ضعف آن، چقرمگی و مقاومت ضربه پایین آن است [1].

امروزه استفاده های صنعتی از پلی پروپیلن (PP) به دلیل فرآیندپذیری آسان، زیادافت راحت، خواص مکانیکی نسبتا خوب، پایداری حرارتی مناسب و

Please cite this article using:

Golparvar, M. and Fasihi, M., "Investigation of mechanical properties of polypropylene-based hybrid nanocomposites using experimental design", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 3, pp. 307-314, 2018.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

میکروسکوپی این سیستمها نیز مطالعه شد. همچنین برای بررسی اثرات متقابل پارامترها از تکنیک طراحی آزمایش سطح پاسخ⁴ با روش باکس-بنکن⁵ بهره گرفته شد. این روش امکان پیش بینی خواص این کامپوزیتهای با تغییر درصد اجزا را فراهم می کند.

2- مواد و روشها

2-1- مواد

پلی پروپیلن با نام تجاری RG 1102G محصول شرکت پتروشیمی رجال به عنوان ماتریس پلیمری، پلی پروپیلن گرافت شده با مالئیک انیدرید با نام تجاری KARABOND A-100 ساخت شرکت کارانگین ایران به عنوان سازگارکننده، نانوسیلیکای پودری با نام تجاری AEROSIL® 200 ساخت شرکت Degussa آلمان با سطح ویژه $25 \pm 200 \text{ m}^2/\text{g}$ و ترموپلاستیک الاستومر اولفینی ساخت شرکت ExxonMobil با نام تجاری 6102 Vistamaxx مورد استفاده قرار گرفتند. ترموپلاستیک الاستومر مورد استفاده، یک کوپلیمر تصادفی پروپیلن-اتیلن تولید شده با کاتالیستهای متالوسن می باشد.

2-2- طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ

در سیستمهایی که تعداد فاکتورهای تاثیر گذار زیاد است، بررسی تمامی حالات مختلف (طراحی فاکتوربال) عموماً شامل تعداد زیادی آزمایش می شود که انجام آن به لحاظ وقت و هزینه مقرون به صرفه نیست. تکنیکهای طراحی آزمایش که انواع مختلفی دارند قابلیت کاهش تعداد آزمایشات به میزان قابل توجهی را دارند. از روشهای طراحی آزمایش مطرح می توان به روش تاگوچی⁶ و روش سطح پاسخ اشاره نمود. در روش سطح پاسخ، روابط غیر خطی در نظر گرفته شده و امکان بررسی اثر متقابل پارامترها نیز وجود دارد [17].

روش سطح پاسخ خود مدلهای مختلفی دارد که در این تحقیق از مدل طراحی باکس-بنکن استفاده شده است که در آن سه فاکتور متغیر میزان الاستومر، نانوسیلیکای سازگارکننده در سه سطح مینیمم (-1)، متوسط (0) و ماکزیمم (+1) هستند. متغیرهای ورودی در سه سطح طراحی در جدول 1 نشان داده شده است. در این طراحی، الاستومر بین 10 تا 20 درصد، نانو سیلیکا بین 3 تا 9 درصد و نسبت سازگارکننده به نانوسیلیکا بین صفر تا یک تغییر می کند.

بر اساس روش سطح پاسخ 15 آزمایش با فرمولاسیون مختلف طراحی شد که در جدول 2 مشاهده می شود. انجام طراحی آزمایشات و تحلیل دادهها توسط نرم افزار Design Expert انجام شد. در این طراحی رابطه بین متغیرهای ورودی و فاکتورهای پاسخ به کمک یک معادله چند جمله ای مطابق رابطه (1) بیان می شود.

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^K \beta_j X_j + \sum_{j=1}^K \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

در رابطه (1)، Y_i فاکتور پاسخ، X متغیر ورودی و $\beta_0, \beta_j, \beta_{jj}, \beta_{ij}$ به ترتیب عرض از مبدأ، اثر خطی، اثر مرتبه دوم و اثر متقابل هستند. K تعداد متغیرهای ورودی و ε میزان خطا است [18].

تاکنون مطالعات زیادی در زمینه بهبود چقرمگی و افزایش مقاومت ضربه پلی پروپیلن انجام شده است. از جمله کارهای تحقیقاتی می توان آلیاژی با انواع ترموپلاستیک الاستومرها مانند کوپلیمرهای بلوک استایرنی¹ (TPS) [2-4]، ترموپلاستیک الاستومرهای پلی آلفینی² (TPE) [6,5] و ترموپلاستیک الاستومرهای پلی یورتانی³ (TPU) [8,7] را نام برد. در این آلیاژها بهبود چشمگیر کرنش شکست و مقاومت ضربه حتی تا بیش از 10 برابر نیز مشاهده می شود. اما نقطه ضعف این آلیاژها افت شدید مدول الاستیک و استحکام کششی است. باجسیک و همکارانش گزارش کردند که افزودن 20 درصد TPU به PP سبب افزایش 100 درصدی کرنش شکست می گردد. ولی مدول آلیاژ بیش از 70 درصد کاهش می یابد [7]. فصیحی و همکارانش اثر دو نوع TPE را بر استحکام ضربه و خواص کششی PP مطالعه کرده و مشاهده کردند که افزودن 20 درصد TPE به PP مقاومت ضربه را تا بیش از 12 برابر بهبود می دهد. ولی مدول آلیاژ حدود 40 درصد نسبت به PP کاهش می یابد [11]. میزان کاهش مدول و استحکام کششی بسته به نوع TPE به بیش از 50 درصد نیز می رسد [9].

از طرف دیگر، مطالعاتی در خصوص استفاده از پرکنندههای نانومتری جهت بهبود خواص مکانیکی PP انجام شده است. نانوسیلیکا یکی از در دسترس ترین و ارزان ترین نانوذرات می باشد که کاربردهای صنعتی زیادی نیز پیدا کرده است. در تحقیقات انجام گرفته در زمینه نانوکامپوزیتهای پلی پروپیلن-نانوسیلیکا، مشاهده شده است که افزودن این نانوذره به PP مدول الاستیک را افزایش می دهد. میزان افزایش مدول با افزودن 5 درصد نانوسیلیکا حدود 20-40 درصد می باشد [10,11]. اما به دلیل ماهیت غیرقطبی پلی پروپیلن و قطبی سیلیکا چسبندگی خوبی بین این اجزا ایجاد نمی شود و کرنش شکست و استحکام ضربه کاهش چشمگیری می یابد [12,13]. از این رو استفاده از سازگارکنندهها جهت بهبود چسبندگی بین نانوذرات و ماتریس پلیمری در این کامپوزیتهای ضروری به نظر می رسد [14,15].

در بین سازگار کنندهها، پلی پروپیلن گرافت شده با مالئیک انیدرید عملکرد مناسبی در سیستم پلی پروپیلن/نانوسیلیکا داشته است. گروههای مالئیک این ماده می توانند با گروههای هیدروکسیل سطح نانوسیلیکا واکنش داده و پیوند کووالانسی برقرار کنند [15]. در سیستم حاوی سازگار کننده، افزایش سیلیکا تا حدود 6 درصد سبب بهبود اندکی در استحکام کششی می گردد. اما در غلظتهای بالاتر استحکام کششی را کاهش می دهد [15]. اما سیستمهای نانوکامپوزیتهای اگرچه سبب بهبود مدول و گاهی استحکام کششی می گردند، اما چقرمگی و مقاومت ضربه را کاهش می دهند [11,12,16]. کامپوزیتهای هیبریدی کامپوزیتهایی با دو نوع پرکننده یا تقویت کننده می باشند. کامپوزیتهای هیبریدی که همزمان حاوی الاستومر و نانوذره باشند، تاکنون در مطالعات قبل مورد مطالعه قرار گرفته اند.

در این کامپوزیتهای، اثرات متقابل اجزا بر روی خواص مکانیکی نیز اهمیت می یابد که این اثرات متقابل تاکنون در مطالعات قبلی به ندرت بررسی شده اند. بررسی اثرات متقابل به دلیل تعداد زیاد آزمایشات تنها به روش طراحی آزمایش میسر می باشد. در این پژوهش، اثر افزودن همزمان نانوسیلیکا، ترموپلاستیک الاستومر اولفینی و سازگارکننده بر روی خواص کششی و استحکام ضربه پلی پروپیلن مورد بررسی قرار گرفت و ساختار

⁴ Response Surface Methodology

⁵ Box-Behnken

⁶ Taguchi

¹ Styrenic block copolymers

² Thermoplastic polyolefin elastomers

³ Thermoplastic polyurethane elastomers

3-نتایج و بحث

3-1- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

جهت بررسی کیفیت پراکنش ذرات الاستومر و همچنین ذرات نانوسیلیکا، آزمون SEM به عمل آمد. تصاویر SEM از سطح شکست نمونه P3 (حاوی سازگار کننده) و P11 (بدون سازگار کننده) در شکل 1 قابل مشاهده است. هر دو نمونه حاوی 10 درصد TPE و 6 درصد نانوسیلیکا هستند. با توجه به اینکه نمونه قبل از SEM درون حلال نرمان هپتان قرار داده شده بود، ذرات الاستومر حل شده و از نمونه خارج شده اند. لذا جای آنها به صورت حفره دیده می شود. همچنین ذرات نانوسیلیکا با رنگی روش تر از ماتریس متمایز هستند. کیفیت پراکنش این ذرات در نمونه حاوی سازگار کننده مناسب تر بوده و اندازه ذرات آنها بین 40 تا 90 نانومتر متغیر است. اما در نمونه بدون سازگار کننده تجمع ذرات و کلوخه های در حدود اندازه ذرات الاستومر نیز مشاهده می شود.

شکل 2 تصاویر SEM نمونه های P11, P14, P10 و P9 که حاوی درصد های مختلف الاستومر هستند را نشان می دهد. همانطور که در شکل دیده می شود، با افزایش درصد الاستومر، قطر این ذرات نیز افزایش می یابد. علت این امر احتمال بیشتر برخورد ذرات و به هم پیوستگی آنها حین اختلاط است. به طور میانگین، قطر متوسط در نمونه های 10، 15 و 20 درصد TPE به ترتیب 191، 242 و 369 نانومتر بوده است. البته حضور نانوسیلیکا و عامل سازگار کننده تاثیر اندکی بر این اندازه ذرات داشته اند.

3-2- خواص کششی

جدول 3 نتایج خواص کششی را در نانوکامپوزیتهای هیبریدی مختلف نشان می دهد. خواص اندازه گیری شده شامل استحکام کششی، مدول یانگ و درصد ازدیاد طول تا شکست (کرنش شکست) می باشد. مدلهای ریاضی مختلفی می توانند برای پیش بینی اثر فاکتورها بر خواص مکانیکی به کار روند که دقت این مدلها در جدول 4 آورده شده است. بر اساس آنالیز آماری، برای تحلیل داده ها و مشخص کردن سهم تاثیر هر یک از پارامترها مدل Cubic که دارای کمترین خطا بود به کار گرفته شد. این مدل اثرات متقابل بیشتری را در نظر می گیرد. در ادامه به بررسی اثر هر پارامتر بر روی خواص مکانیکی به کمک این مدل پرداخته می شود.

جدول 3 خواص کششی نمونه ها

Table 3 Tensile properties of samples

کد نمونه ها	استحکام کششی (MPa)	مدول یانگ (Mpa)	کرنش شکست (%)
PP	35.2±0.8	1071.6±22.0	13.3±2.5
P1	28.9±0.5	981.0±20.8	16.9±3.0
P2	28.7±0.2	983.4±12.4	16.8±1.2
P3	33.4±0.9	1065.6±25.3	11.7±1.8
P4	27.3±0.5	926.5±18.7	19.7±4.4
P5	26.3±0.7	870.5±7.4	8.5±1.6
P6	28.8±0.4	978.9±14.8	19.4±3.4
P7	26.1±0.2	967.7±24.9	20.5±0.5
P8	27.8±1.3	987±14.4	16.8±4.1
P9	24.5±1.2	896.8±5.9	19.4±1.1
P10	28.3±1.0	952.9±27.2	9.9±1.4
P11	32.3±2.6	1054.9±35.7	8.4±2.2
P12	30.5±0.3	1008.6±26.5	12.3±0.5
P13	23.6±0.4	761.1±28.7	27.6±3.4
P14	33.0±0.4	1133.7±14.1	14.8±2.4
P15	30.4±0.7	1039.3±18.3	9.3±1.5

² Coalescence

جدول 1 متغیرهای ورودی و سطح تغییرات در طراحی آزمایش باکس-بنکن

Table 1 Factors and levels used in the Box-Behnken design

متغیرها	واحد	سطح (-1)	سطح (0)	سطح (+1)
درصد الاستومر	%	10	15	20
درصد نانوسیلیکا	%	3	6	9
نسبت سازگار کننده*		0	0.5	1

* نسبت سازگار کننده به نانوسیلیکا محاسبه شده است.

جدول 2 طراحی فرمولاسیون نمونه ها به کمک باکس-بنکن

Table 2 Composition of samples using Box-Behnken design

کد نمونه ها	الاستومر (%)	نانوسیلیکا (%)	نسبت سازگار کننده
P1	15	6	0.5
P2	15	6	0.5
P3	10	6	1
P4	20	3	0.5
P5	15	3	1
P6	15	3	0
P7	20	9	0.5
P8	15	6	0.5
P9	20	6	0
P10	15	9	0
P11	10	6	0
P12	10	9	0.5
P13	20	6	1
P14	10	3	0.5
P15	15	9	1

3-2- تهیه نمونه ها

با توجه به فرمولاسیون طراحی شده هر نمونه توسط نرم افزار طراحی آزمایش، اجزا فرمولاسیون به ترتیب پلی پروپیلن، الاستومر، سازگار کننده و نانوسیلیکا توسط دستگاه مخلوط کن داخلی برابندر مخلوط شدند. دمای اختلاط 190 °C، دور 80 rpm و زمان اختلاط 15 دقیقه در نظر گرفته شد. سپس، نمونه ها در دستگاه پرس گرم تحت دمای 220 °C و تا فشار 150 بار در قالبهای استاندارد کشش و ضربه، قالب گیری شدند. نمونه پلی پروپیلن خالص نیز برای مقایسه مطابق همین شرایط تهیه شد.

4-2- آزمون ها

آزمون کشش توسط دستگاه کشش سنتام مدل Santam-STM-150 و با سرعت کششی 50 mm/min مطابق با استاندارد ASTM D638 در دمای محیط انجام شد.

آزمون ضربه آیزود شکافدار¹، با عمق شکاف 2.5 میلی متر مطابق با استاندارد ASTM D256 انجام شد و برای هر نمونه 5 تکرار انجام شد.

برای بررسی مورفولوژی نمونه ها، عکس های SEM از سطح شکست نمونه ها دستگاه VEGA II ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک تهیه شدند. برای این منظور، ابتدا سطح شکست نمونه ها به مدت 2 ساعت درون نرمال هپتان قرار داده شدند تا فاز الاستومری حل شده و حذف شود و سپس با پوشش نازکی از طلا پوشش داده شده تا کیفیت عکس ها بهبود یابد.

¹ Notched Izod impact test

جدول 4 آنالیز آماری و دقت مدلهای ریاضی

Table 4 Anova analysis for evaluating model

مدلها	انحراف معیار	R ²
Linear	1.44	0.75
2FI	1.42	0.76
Quadratic	1.70	0.66
Cubic	0.59	0.95

3-3- استحکام کششی

استحکام کششی پلی پروپیلن خالص حدود 35 مگاپاسکال بوده که با افزایش الاستومر تا حدود 23 مگاپاسکال نیز در نمونه P13 کاهش نشان می‌دهد. البته مقادیر بالاتر و در حدود پلی پروپیلن خالص نیز مانند P3 و P14 مشاهده می‌شود (جدول 3).

منحنی های اثر برهمکنش فاکتورهای مختلف بر روی استحکام کششی بر اساس تحلیل نتایج در شکل 3 نشان داده شده است. محور افقی سطح متغیرها را نشان می‌دهد که این سطوح بین 1- و 1 بوده و در جدول 1 تعریف شده اند. در هر شکل دو فاکتور تغییر می‌کند و فاکتور سوم در سطح صفر خود قرار دارد. تغییر سطح فاکتور سوم می‌تواند سبب تغییر شکل منحنی‌ها گردد. افزایش ترموپلاستیک الاستومر سبب کاهش چشمگیر استحکام کششی می‌گردد. این مساله در مطالعات قبل نیز مشاهده شده بود [9,1]. شکل 3a روند تغییرات استحکام کششی با تغییر درصد الاستومر در دو حالت سطح پایین (منحنی مشکی رنگ) و سطح بالای نانو سیلیکا (منحنی قرمز رنگ) را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌گردد، با افزایش درصد سیلیکا، روند تاثیرگذاری الاستومر بر استحکام کششی متفاوت شده و اثر آن کاهش می‌یابد. اما حضور یا عدم حضور سازگار کننده در روند تغییرات استحکام کششی تاثیر چندانی ندارد (شکل 3b).

استحکام کششی به شدت وابسته به انتقال تنش بین نانوذرات و ماتریس بین آن‌ها است. زمانی که چسبندگی مناسبی میان نانوذرات و ماتریس برقرار باشد، تنش اعمال شده از ماتریس به ذرات منتقل می‌شود و باعث بهبود استحکام کششی می‌شود. همانطور که در شکل 3c دیده می‌شود افزایش سیلیکا در عدم حضور سازگار کننده سبب کاهش کمی در استحکام کششی شده است. درحالی که در حضور سازگار کننده روند عکس دیده شده و افزایش استحکام کششی با افزایش درصد سیلیکا مشاهده می‌شود.

از قابلیت‌های طراحی آزمایشی این است که خواص اندازه گیری شده را می‌تواند به صورت یک مدل ریاضی از فاکتورها ارائه نماید. بر اساس آنالیز آماری داده ها و با حذف جملاتی که بر اساس این آنالیز تاثیر چندانی روی استحکام کششی نداشتند (به کمک آنالیز واریانس)، مدل چند جمله‌ای ارائه شده توسط مدل طراحی باکس-بنکن مطابق الگوی معادله (1) برای استحکام کششی بدست آمد که معادله (2) می‌باشد. در این معادله A ، B و C پارامترهای ورودی، به ترتیب سطح الاستومر، سیلیکا و سازگار کننده می‌باشند. معادلات بدست آمده در حالت CODED هستند. یعنی از سطح هر فاکتور به جای مقدار عددی آن استفاده شده است.

$$Tensile\ Strength\ (MPa) = 28.22 - 4.4A + 0.9B - 0.025C + 0.32AB + 1.1BC + 0.41A^2 + 0.41B^2 + 1.83A^2B + 1.84AB^2 \quad (2)$$

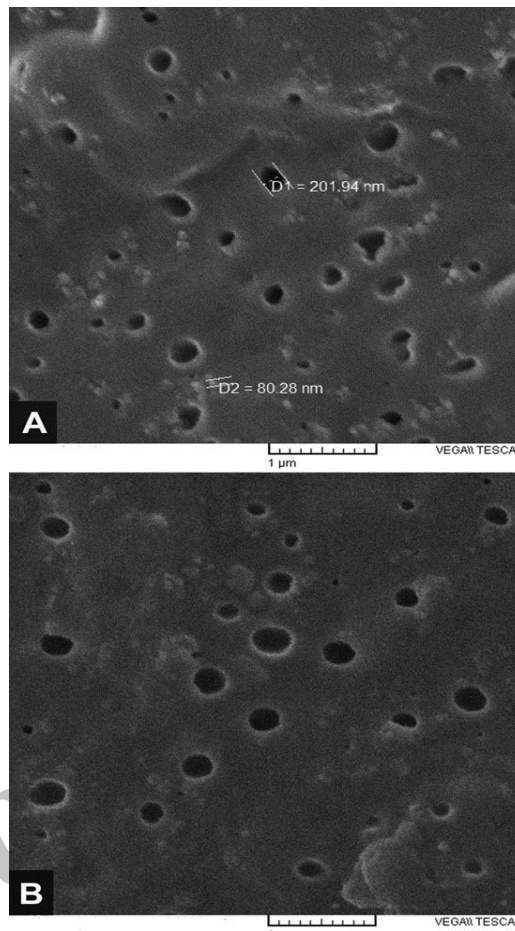


Fig. 1 SEM images of sample (A)P3 and (B)P11

شکل 1 تصویرهای SEM نمونه P3 (A) و P11 (B)

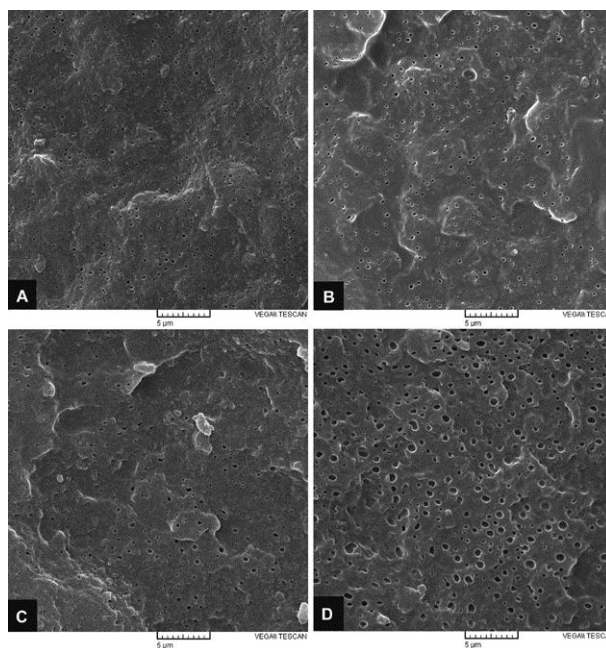


Fig. 2 SEM images of sample (A)P11, (B)P14, (C)P10 and (D)P9

شکل 2 تصویرهای SEM نمونه P11 (A), P14 (B), P10 (C) و P9 (D)

همانطور که دیده می‌شود، بالاترین ضریب با علامت منفی مربوط به A که درصد الاستومر است، می‌باشد. ضریب BC هم که اثر متقابل سیلیکا و سازگارکننده را نشان می‌دهد، دارای علامت مثبت است که نشان می‌دهد، افزایش همزمان نانوسیلیکا و سازگارکننده اثر مثبتی بر استحکام کششی دارد.

4-3-مدول یانگ

اثرات متقابل فاکتورهای مختلف بر روی مدول یانگ در شکل 4 به شکل منحنی‌های کانتور دو بعدی رسم شده‌اند. نواحی قرمز رنگ، حد بالای مدول (حدود 1130 مگاپاسکال) و آبی رنگ حد پایین مدول (حدود 760 مگاپاسکال) را نشان می‌دهد. از آنجا که مدول الاستومر خیلی کمتر از پلی‌پروپیلن (حدود 10 مرتبه) است افزایش آن به پلی‌پروپیلن سبب کاهش چشمگیر مدول می‌شود. این مساله در شکل 4a به خوبی نشان داده شده است که افزایش الاستومر سبب تغییر رنگ ناحیه به سمت آبی رنگ می‌شود. با افزایش الاستومر جهت حفظ مدول الاستیک باید مقدار نانوسیلیکا نیز افزایش یابد. شکل 4b نشان می‌دهد که افزایش سازگار کننده اثر چندانی روی مدول الاستیک نداشته است. البته درصد میانی سازگارکننده کمی مدول بالاتری می‌دهد. علت این مساله این است که مدول سازگار کننده خود نسبت به پلی‌پروپیلن خالص کمتر است. افزایش سازگار کننده تا حدوی که سبب بهبود چسبندگی نانوذرات سیلیکا و ماتریس پلیمری شود مطلوب بوده و مدول را بهبود می‌بخشد. اما اضافه بودن سازگار کننده در سیستم خود سبب افت مدول می‌گردد.

شکل 4c نشان می‌دهد مقدار افزودن ذرات سیلیکا بدون حضور سازگارکننده تاثیر زیادی بر مدول ندارد. اما در سطح وسط و بالای سازگارکننده، افزایش سیلیکا سبب افزایش مدول می‌شود که این مساله ناشی از بهبود چسبندگی ماتریس با ذرات سیلیکا است.

مدل چند جمله‌ای ارائه شده توسط مدل طراحی باکس-بنکن برای مدول مشابه آنچه در استحکام کششی بیان شد، بدست آمد و در معادله (3) نشان داده شده است. این معادله، قابلیت پیش بینی مدول کامپوزیت را بر حسب سطح اجرا دارد.

$$\begin{aligned} \text{Modulus (MPa)} = & 983.8 - 115.6A + 35.7B - 5.5C + \\ & 41.6AB + 36.6AC + 48.7BC + 4.7A^2 + 20.6B^2 - \\ & 43.9C^2 - 56.7A^2B - 25.7A^2C + 53.6AB^2 \end{aligned} \quad (3)$$

5-3- کرنش شکست

اثر مقابل فاکتورهای مختلف بر روی کرنش شکست در نمودارهای سه‌بعدی در شکل 5 نشان داده شده است. همانطور که در شکل 5a دیده می‌شود، به دلیل انعطاف پذیری بالای ترموپلاستیک الاستومر، افزایش آن به پلی‌پروپیلن باعث افزایش کرنش شکست می‌شود. هرچه میزان کرنش شکست بیشتر باشد بیانگر آن است که نانوکامپوزیت چقرمگی بیشتری خواهد داشت. زمانی که میزان ترموپلاستیک الاستومر بیش از 15% می‌شود کرنش شکست به شدت افزایش می‌یابد که به نوعی تغییر رفتار از شکننده به چقرمه¹ را بیان می‌کند. کرنش شکست در بیشترین مقدار به 27.6 درصد میرسد که نسبت به نمونه پلی‌پروپیلن خالص افزایش بیش از 100 درصدی را نشان می‌دهد.

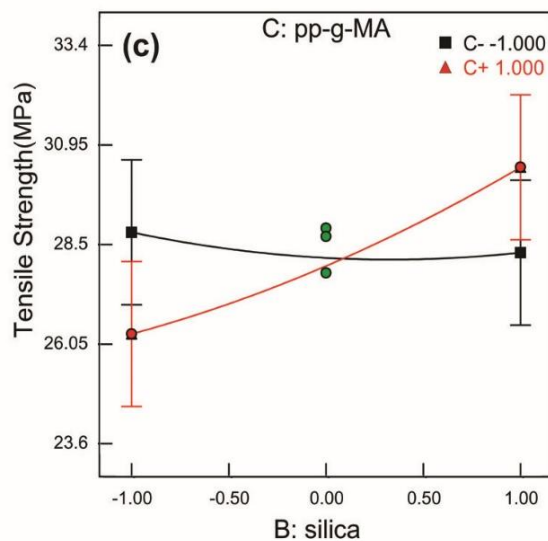
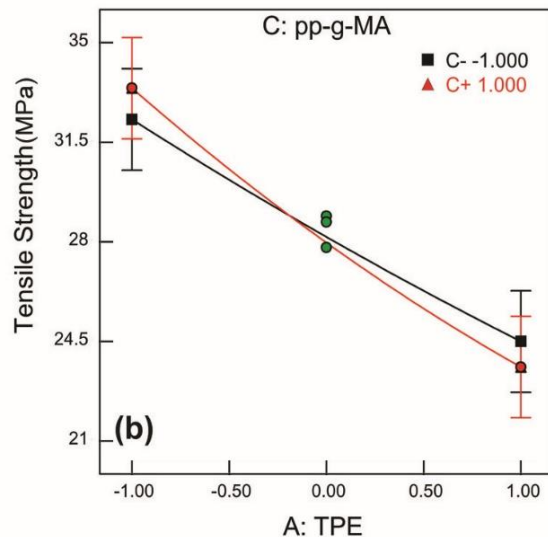
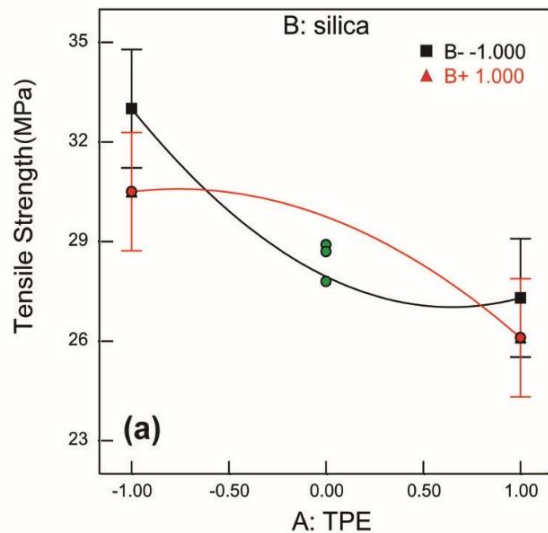


Fig. 3 Interaction effect of different factors on the tensile strength of samples

شکل 3 اثر متقابل فاکتورهای مختلف بر استحکام کششی نمونه‌ها

¹ Brittle-ductile transition

اثر نانوذرات سیلیکا بر روی کرنش شکست در شکل 5b نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود، کرنش شکست با افزودن ذرات سیلیکا کاهش می‌یابد. این مساله به دلیل ماهیت صلب نانوذرات نسبت به پلیمر خالص است. اما حضور سازگار کننده، سبب افزایش کرنش شکست می‌گردد. این مساله به این دلیل است که حضور سازگار کننده سبب بهبود چسبندگی نانوذرات و ماتریس پلیمری گردیده و سبب می‌گردد شکست از فصل مشترک اتفاق نیفتد.

شکل 5c نشان می‌دهد که حضور سازگار کننده در درصدهای پایین الاستومر تقریباً بر کرنش شکست تاثیری ندارد. اما در درصدهای بالای الاستومر سبب بهبود کرنش شکست می‌گردد.

مدل چند جمله‌ای پیش بینی شده توسط مدل طراحی باکس-بنکن برای کرنش شکست در معادله (4) نشان داده شده است.

$$\begin{aligned} \text{Strain at break (MPa)} = & 16.87 - 6.7A - 2.1B - 2.88C + \\ & 0.77AB + 1.2AC + 2.25BC + 2.44A^2 + 2.53B^2 - \\ & 2.56C^2 + 1.75A^2B + 5.73A^2C + 3.42AB^2 \end{aligned} \quad (4)$$

6-3- مقاومت ضربه

نتایج آزمون ضربه در جلد 5 گزارش شده است. همانگونه که دیده می‌شود، مقاومت ضربه PP خالص خیلی پایین بوده و در حد 4 kJ/m^2 می‌باشد. این مقدار در نمونه‌های نانوکامپوزیت هیبریدی افزایش می‌یابد و به حداکثر مقدار 42 kJ/m^2 در نمونه P4 و P13 می‌رسد که افزایش بیش از 10 برابری مقاومت ضربه را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه درصد TPE در این دو نمونه 20 درصد بوده است، به نظر می‌رسد مقاومت ضربه بیشتر متاثر از درصد الاستومر باشد.

اثرات متقابل فاکتورهای مختلف بر مقاومت ضربه در شکل 6 نشان داده شده است. همانطور که در شکل 6a دیده می‌شود، درصد TPE دارای بیشترین تاثیر بر مقاومت ضربه است. به طور میانگین، روند تغییرات مقاومت ضربه با افزایش TPE خطی نیست.

افزایش 10 درصد TPE مقاومت ضربه PP خالص را حدود 2.5 برابر بهبود داده و از حدود 4 kJ/m^2 به حدود 10 kJ/m^2 رسانده است. در حالی که با افزایش 20 درصد TPE مقاومت ضربه بیش از 10 برابر افزایش داشته است. این مساله بدلیل انتقال رفتار از حالت شکننده به چقرمه در درصد معینی از TPE است که در کارهای قبلی به آن اشاره شده است و در بخش کرنش شکست نیز مطرح شد [1]. همچنین مشاهده می‌گردد که کامپوزیت‌های با درصد نانوسیلیکای بالاتر، مقاومت ضربه کمتری دارند.

شکل 6b اثر نانوذرات سیلیکا در حضور و عدم حضور سازگار کننده بر روی مقاومت ضربه را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، در حالتی که سازگار کننده در سیستم وجود نداشته باشد، نانوذرات سیلیکا سبب کاهش مقاومت ضربه نانوکامپوزیت می‌گردند. (منحنی مشکی رنگ). اما در حضور سازگار کننده (منحنی قرمز رنگ)، اولاً میزان مقاومت ضربه به صورت کلی بالاتر است. ثانیاً، افزودن نانوذرات سیلیکا سبب کاهش مقاومت ضربه نمی‌گردد. بلکه به میزان کمی می‌تواند آن را بهبود نیز ببخشد. این اثرات تفکیک شده از شکل 6a قابل استنباط نبود.

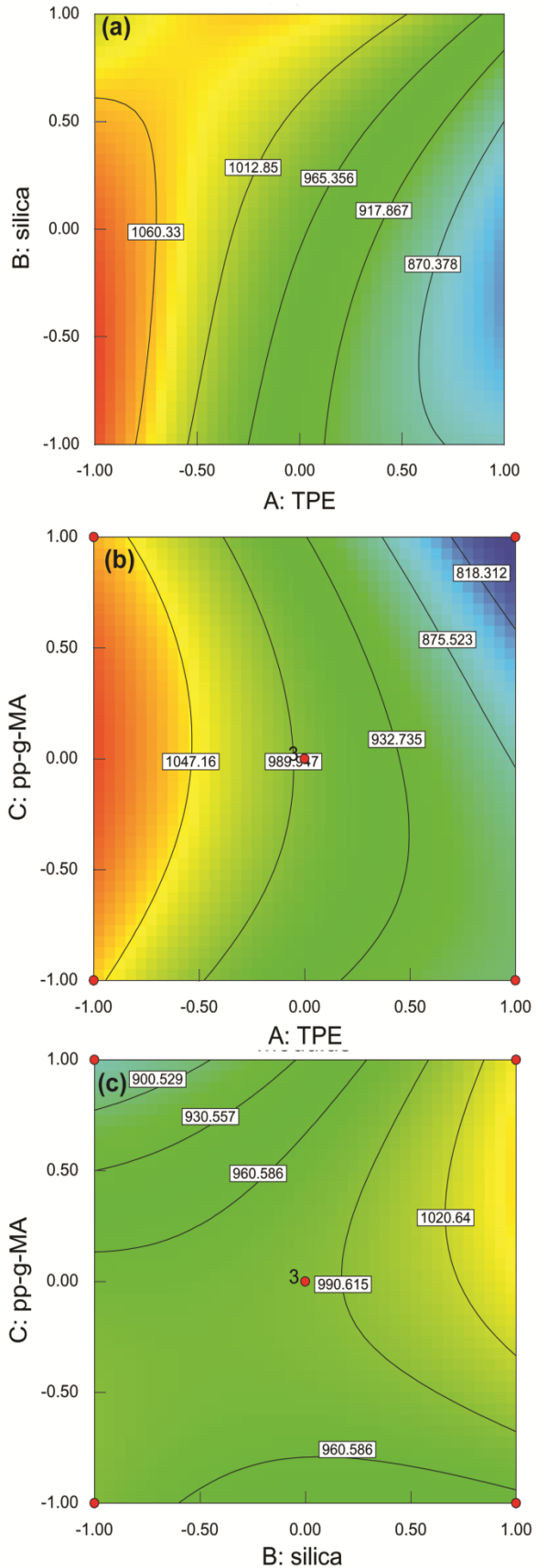


Fig. 4 Contour plots of elastic modulus as a function of different factors
شکل 4 نمودارهای کانتور مدول الاستیک بر حسب فاکتورهای مختلف

جدول 5 استحکام ضربه نمونه ها

Table 5 Impact Strength of samples

استحکام ضربه (kJ/m ²)	کد نمونه ها
4.2±0.7	PP
12.3±1.8	P1
13.5±2.3	P2
32.7±3.9	P3
41.4±5.3	P4
24.9±1.7	P5
27.2±3.4	P6
34.9±4.8	P7
12.7±2.7	P8
38.0±5.4	P9
19.6±5.9	P10
7.9±2.2	P11
14.3±3.7	P12
42.6±4.5	P13
11.9±2.7	P14
23.1±4.1	P15

مدل چند جمله‌ای ارائه شده توسط مدل طراحی باکس-بنکن برای مقاومت ضربه در معادله (5) نشان داده شده است.

$$Impact\ Strength\ \left(\frac{kJ}{m^2}\right) = 12.74 + 9.8A - 2.4B + 0.3C - 2.2AB - 5.2AC + 1.5BC + 9.7A^2 + 3.2B^2 + 7.8C^2 + 1.35A^2B + 6.87A^2C + 2.7AB^2 \quad (5)$$

بر اساس معادلات بدست آمده از اثر فاکتورهای مختلف بر خواص مکانیکی، امکان پیش بینی خواص مکانیکی برای فرمولهای تهیه نشده در محدوده سطح تغییرات فاکتورها وجود دارد. از این قابلیت می‌توان برای بهینه سازی خواص نانوکامپوزیت هیبریدی استفاده کرد. به طور مثال برای داشتن نمونه‌های با مدول و مقاومت ضربه بالا به طور همزمان، فرمولاسیونهایی توسط مدل پیشنهاد گردید که به همراه خواص پیش بینی شده آنها در جدول 6 آورده شده است.

پیش بینی خواص مکانیکی در سطوح مختلف متغیرها بوسیله معادلات 2 تا 5 انجام شده است. در نمونه‌های ارائه شده در جدول 6 به طور مثال فرمول 1 دارای مدول الاستیک در حد PP خالص است. در حالی استحکام ضربه آن بیش از 8 برابر PP خالص می‌باشد. این فرمول به نمونه P3 نزدیک می‌باشد و خواص پیش بینی شده نیز با خواص این نمونه نزدیک است. لذا این مدل قابلیت خوبی در پیش بینی خواص مکانیکی با تغییر درصد اجزا را دارد. همچنین استفاده از سیستم هیبریدی امکان بهبود چشمگیر مقاومت ضربه با حفظ مدول الاستیک PP را فراهم نمود.

جدول 6 فرمولاسیون‌های پیشنهادی مدل برای نمونه‌هایی با مدول و استحکام ضربه بهینه

Table 6 Predicted formulations with optimal modulus and impact strength

شماره	سطح الاستومر	سطح سیلیکا	سطح سازگار کننده	استحکام ضربه (kJ/m ²)	مدول (MPa)
1	-1	0.34	1	34.1	1081
2	1	-1	-0.83	46.3	955
3	1	1	0.76	41.9	980
4	0.82	-1	-0.9	42.8	973

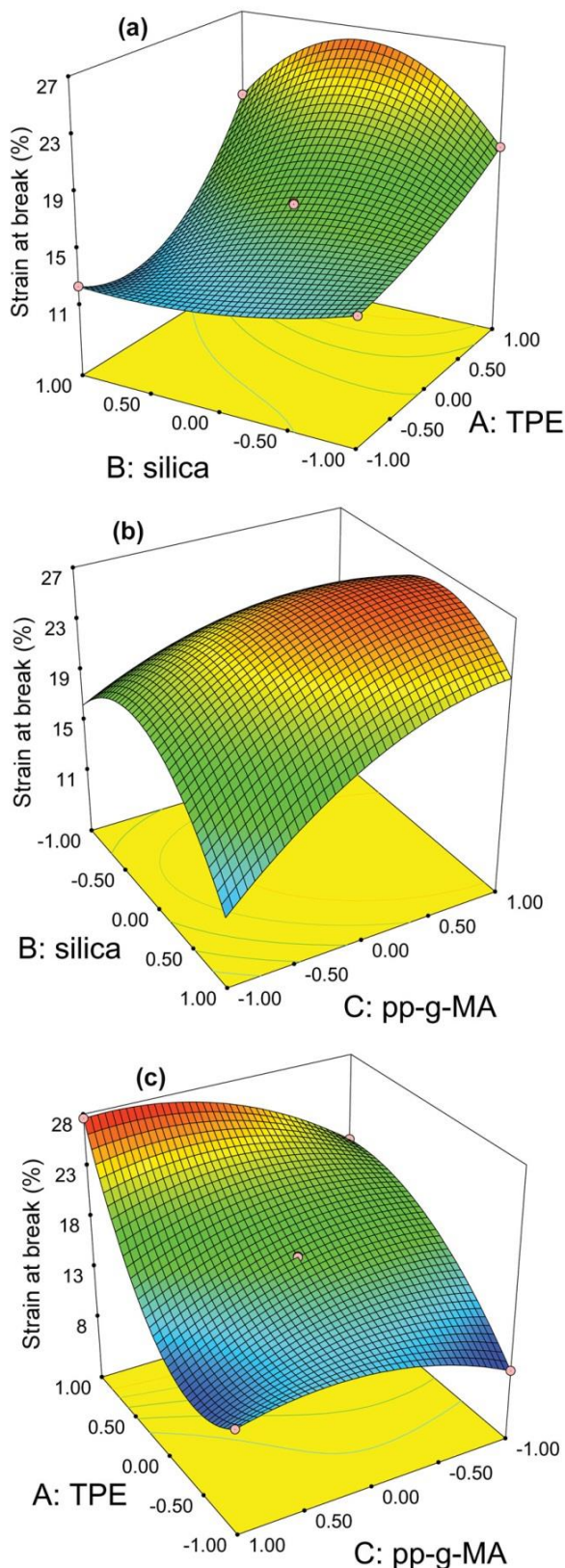


Fig. 5 3D plots of elongation at break of composites as a function of different factors

شکل 5 نمودارهای سه‌بعدی کرنش شکست به‌عنوان تابعی از فاکتورهای مختلف

مقاومت ضربه با حفظ مدول الاستیک را برای پلی پروپیلن فراهم نمود.

5-مراجع

- [1] Fasihi, M. and Mansouri, H., "Effect of Rubber Interparticle Distance Distribution on Toughening Behavior of Thermoplastic Polyolefin Elastomer Toughened Polypropylene" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 133, No. 40, pp. 44068, 2016.
- [2] Abreu, F. Forte, M. and Liberman, S., "SBS and SEBS Block Copolymers as Impact Modifiers for Polypropylene Compounds" Journal of applied polymer science, Vol. 95, No. 2, pp. 254-263, 2005.
- [3] Panaitescu, D.M., "Morphological Investigation of PP/Nanosilica Composites Containing SEBS" Polymer Testing, Vol. 31, No. 2, pp. 355-365, 2012.
- [4] Ranjbar, M. Arefazar, A. Bakhshandeh, Gh., "Constituting Balance Between Strength and Toughness in Nanocomposites Based on PP/SEBS-G-MA Blends" Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 27, No. 12, pp. 1589-1606, 2014.
- [5] Paul, S. and Kale, D., "Impact Modification of Polypropylene Copolymer with a Polyolefinic Elastomer" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 76, No. 9, pp. 1480-1484, 2000.
- [6] Liu, G. and Qiu, G., "Study on the Mechanical and Morphological Properties of Toughened Polypropylene Blends For Automobile Bumpers" Polymer Bulletin, Vol. 70, No. 3, pp. 849-857, 2013.
- [7] Bajsić, EG. Šmit, I. and Leskovic, M., "Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polypropylene. I. Mechanical and Phase Behavior" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, No. 6, pp. 3980-3985, 2007.
- [8] Ajili, SH. Ebrahimi, NG. and Khorasani, MT., "Study on Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene (TPU/PP) Blend as a Blood Bag Material" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, No. 9, pp. 2496-2501, 2003.
- [9] Liang, JZ., "Mechanical Properties and Morphology of Polypropylene/Poly (ethylene-co-octene) Blends" Journal of Polymers and the Environment, Vol. 20, No. 3, pp. 872-878, 2012.
- [10] Lee, S. Kontopoulou, M. and Park, C., "Effect of Nanosilica on the Co-Continuous Morphology of Polypropylene/ Polyolefin Elastomer Blends" Polymer, Vol. 51, No. 5, pp. 1147-1155, 2010.
- [11] Rong, MZ., "Structure-Property Relationships of Irradiation Grafted Nano-Inorganic Particle Filled Polypropylene Composites" Polymer, Vol. 42, No. 1, pp. 167-183, 2001.
- [12] Liu, Y. and Kontopoulou, M., "The Structure and Physical Properties of Polypropylene and Thermoplastic Olefin Nanocomposites Containing Nanosilica" Polymer, Vol. 47, No. 22, pp. 7731-7739, 2006.
- [13] Chen, JH., "Interfacial Enhancement of Nano-Sio₂/Polypropylene Composites" Composites Science and Technology, Vol. 69, No.2, pp. 252-259, 2009.
- [14] Zanjanijam, AR. Hakim, Sh. and Azizi, H., "Morphological, Dynamic Mechanical, Rheological and Impact Strength Properties of the PP/PVB Blends: The Effect of Waste PVB as a Toughener" RSC Advances, Vol. 6, pp. 44673-44686, 2016.
- [15] Bikiaris, DN., "Compatibilisation Effect of PP-g-MA Copolymer on Ipp/Sio₂ Nanocomposites Prepared By Melt Mixing" European Polymer Journal, Vol. 41, No.9, pp. 1965-1978, 2005.
- [16] Langroudi, AE. and Akkaf, MH., "Improvement in the Mechanical Properties of Polyester Nanocomposite with Nano - Silica Prepared by Sol-Gel Method" Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 4, pp. 419-428, 2017. (In Persian)
- [17] Montgomery, DC., "Design and Analysis of Experiments" John Wiley & Sons, New York, 2008.
- [18] Banerjee, S., Joshi, M. and Ghosh, A.K., "Optimization of Polypropylene/Clay Nanocomposite Processing Using Box-Behnken Statistical Design" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 123, No. 4, pp. 2042-2051, 2012.

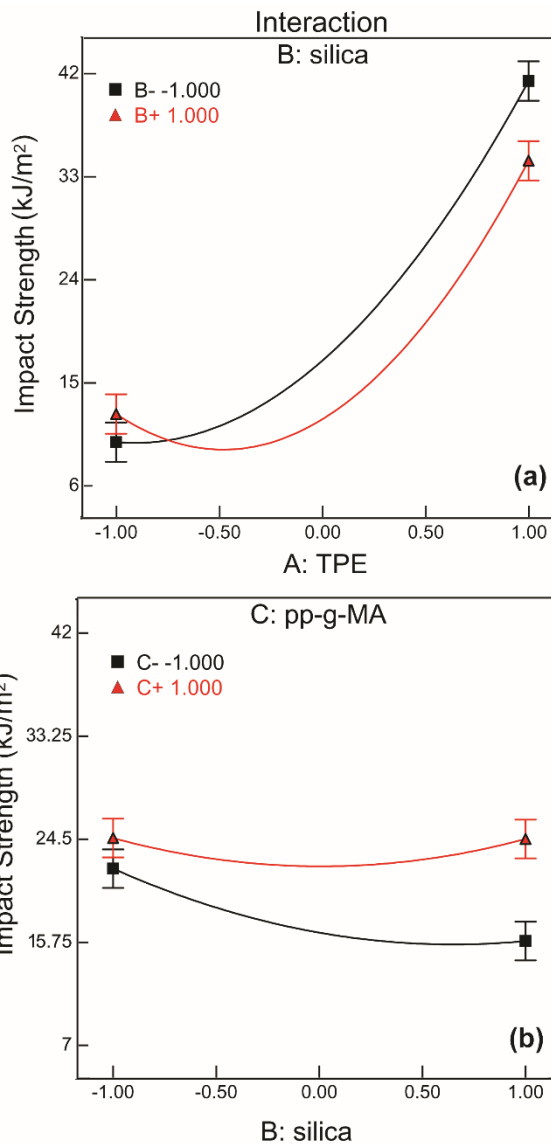


Fig. 6 Interaction effect of different factors on the impact strength of samples

شکل 6 اثر متقابل فاکتورهای مختلف بر مقاومت ضربه نمونه ها

4-نتیجه گیری

اثر همزمان سه فاکتور درصد ترموپلاستیک الاستومر، نانوسیلیکا و سازگار کننده بر روی خواص کششی پلی پروپیلن با استفاده از روش طراحی آزمایش بررسی گردید. نتایج میکروسکوپی پراکنش مناسب ذرات الاستومر و نانوذرات سیلیکا در حضور سازگار کننده را نشان داد. با افزایش میزان الاستومر، کرنش شکست تا حدود 2 برابر و مقاومت ضربه تا بیش از 10 برابر افزایش یافت، درحالی که مدول الاستیک و استحکام کششی تا حدود 30 درصد با کاهش همراه بود. افزایش نانوسیلیکا در حضور سازگار کننده سبب افزایش مدول و استحکام کششی گردید. اما در عدم حضور سازگار کننده سبب افت خواص کششی و مقاومت ضربه شد. اثرات متقابل فاکتورها بر خواص کششی و ضربه به صورت منحنی‌های برهمکنش بر اساس تحلیل داده‌ها بدست آمد و معادلات ریاضی جهت پیش بینی این خواص ارائه گردید. این روش امکان بهینه سازی خواص مکانیکی بر اساس حداکثر بودن یک یا چند خاصیت را ایجاد می‌نماید. در نهایت استفاده از سیستم هیبریدی امکان بهبود چشمگیر