



نشریه علمی پژوهشی

علوم و فناوری کامپوزیت

http://jstc.iust.ac.ir



## رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت هیبریدی نانوپرلیت و نانورس بر پایه پلی اتیلن: بررسی تجربی و اعتبارسنجی عددی مدل‌های ابرکشسان

الناز اسمی زاده<sup>1</sup>، رازی صحرائیان<sup>2\*</sup>، قاسم نادری<sup>3</sup>، مسعود اسفنده<sup>3</sup>

1- استادیار، مهندسی پلیمر، دانشگاه بناب، بناب

2- استادیار، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

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

\* S.Razi@ippi.ac.ir, 14975/112, تهران

## اطلاعات مقاله

دریافت: 97/03/12

پذیرش: 97/05/23

## کلیدواژگان:

نانوکامپوزیت هیبریدی

نانوپرلیت

نانورس

ابرکشسان

رفتار مکانیکی

## چکیده

در این پژوهش، هیبرید نانوذرات رس اصلاح شده و نانوپرلیت سیلان شده از طریق ترکیب ذوب مستقیم به پلی اتیلن با دانسیته پایین اضافه شد. نحوه پخش ذرات اضافه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن میزان نانوپرکننده هیبریدی نانوپرلیت/نانورس سطح شکست نمونه‌ها زبرتر شده و شدت فرورفتگی‌ها و برآمدگی‌ها تشدید می‌شود. اثر نانوذرات هیبریدی بر روی خواص گرمایی پلی اتیلن مثل دمای ذوب و دمای بلورینگی بوسیله آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی مورد مطالعه قرار گرفت. با افزایش میزان نانوپرکننده هیبریدی نانوپرلیت/نانورس دمای ذوب و دمای بلورینگی نمونه‌های پلی اتیلن بالاتر می‌رود این موضوع به برهم کنش بین ذرات نانو هیبریدی و زنجیرهای پلیمری مربوط است. خواص مکانیکی تنش-کرنش نمونه‌های نانوکامپوزیت هیبریدی پلی اتیلن تحت تست کششی تک جهته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی نشان می‌دهد که مدول یانگ و استحکام کششی کامپوزیت‌ها می‌توانند با مقدار کمی نانوپرکننده بهبود یابند. علاوه بر این، برای بررسی رفتار تنش-کرنش نانوکامپوزیت هیبریدی پلی اتیلن، مدل‌های ابرکشسان مانند آردا-بویس، مونی-ریولین، چندجمله‌ای، یه-اوه، و اندروالس و آگدن مورد مطالعه قرار گرفتند و با داده‌های تجربی مقایسه شدند. نتایج نشان داد که مدل‌های آردا-بویس، واندروالس، یه-اوه و مونی-ریولین به دلیل نداشتن نوردای دوم تانسور، در تمامی مقادیر نانوپرکننده هیبریدی انحراف بیشتری از داده‌های تجربی از خود نشان می‌دهد در حالی که مدل‌های دیگر من جمله چندجمله‌ای مرتبه دوم و آگدن بعلت وجود مولفه نوردای مرتبه بالاتر مکانیک پیوسته، نتایج مطلوبی برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی پلی اتیلن/نانوذرات رس/نانوپرلیت به همراه داشت.

## Mechanical behavior of nanoperlite/nanoclay hybrid nanocomposites based on polyethylene: Experimental and numerical validation of hyperelastic models

Elnaz Esmizadeh<sup>1</sup>, Razi Sahraeian<sup>2</sup>, Ghasem Naderi<sup>2\*</sup>, Mosoud Esfandeh<sup>2</sup>

1- Department of Polymer Science and Engineering, University of Bonab, Bonab, Iran

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

\* P.O.B. 14975/112, Tehran, Iran, S.Razi@ippi.ac.ir

## Keywords

Hybrid nanocomposite  
Nanoperlite  
Nanoclay  
Hyperelastic  
Mechanical behavior

## Abstract

This contribution concerns preparation and characterization of low-density polyethylene (LDPE) melt-mixed blends in the presence of organically-modified montmorillonite nanoclays and silane-modified nano perlite. Dispersion state of hybrid nanofillers was observed by scanning electron microscopy (SEM) technique. A significant increase in average roughness of fracture surface of polyethylene with addition of hybrid nanofillers and intensive ridges and valleys are observed in the samples. Crystallization and melting characteristics of LDPE nanocomposites reinforced by hybrid nanoclay/nanoperlite were studied by differential scanning calorimetry (DSC) in isothermal mode. Hybrid nanofiller incorporation increased crystallization and melting temperature which can be related to high interaction between polymeric chains and hybrid nanofillers. The results of mechanical investigation revealed that Young's modulus and tensile strength of LDPE are improved with introduction of hybrid nanofiller. Six constitutive models, Yeoh, Arruda-Boyce, Mooney-Rivlin, polynomial, Van der Waals, and Ogden were applied to investigate the stress-strain behavior of LDPE/nano clay/nano perlite nanocomposites. It was concluded that the ability of these models to predict the true behavior of the nanocomposite samples directly depends on the amount of hybrid nanofiller. Results showed that Arruda-Boyce, Van der Waals, Yeoh and Mooney-Rivlin models show more deviation from experimental data in all nanohybrid filler content, whereas the others, Ogden, polynomial (2), can be used for all samples.

Please cite this article using:

Esmizadeh, E. Sahraeian, R. Naderi, Gh and Esfandeh, M., "Mechanical behavior of nanoperlite/nanoclay hybrid nanocomposites based on polyethylene: Experimental and numerical validation of hyperelastic models", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 6, No. 2, pp. 283-293, 2019.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

1- مقدمه

اطلاعات مکانیکی نانوکامپوزیت‌های در دسترس آزمایشگاهی بوده اند. تا به حال مطالعه‌ی جامعی در رابطه با رفتار تنش کرنش نانوکامپوزیت های LDPE با استفاده از مدل‌های ابرکشسان ارائه نشده است. بنابراین بارگذاری ذرات هیبریدی نانورس/نانوپرلیت روی کاربردپذیری مدل‌های آردا-بویس<sup>5</sup>، مونی-ریولین<sup>6</sup>، مارلو<sup>7</sup>، چندجمله‌ای مرتبه دوم<sup>8</sup>، وندروالس<sup>9</sup> و اگدن مرتبه سوم<sup>10</sup> نیز مطالعه شد. پیش بینی های مدل ها، با اطلاعات خواص مکانیکی برای نانوکامپوزیت های نانورس بر پایه ی LDPE مقایسه شد.

2- روابط تئوری مدل های ابرکشسان برای مدلسازی رفتار تنش-کرنش

مواد پلیمری به دلیل ویژگی های منحصر به فرد که در ساختار خود دارند، در دمای محیط بسیار انعطاف پذیرند و نیز قابلیت تغییر شکل برگشت پذیر نشان می دهند، رفتار مکانیکی خاصی از خود بروز می دهند. این امر دشواری های محاسباتی را به ویژه به هنگام استفاده از اجزای سه بعدی به دنبال دارد. مجموعه همه این عوامل باعث شد تا رفتار مکانیکی مستقل از زمان این مواد با مدل هایی که اصطلاحاً ابرکشسان نامیده می شوند، مورد مطالعه قرار گیرند. رفتار تنش-کرنش مواد ابرکشسان توسط دانسیته انرژی کرنشی<sup>11</sup> که در اثر اعمال تنش در ماده ذخیره می شود توسط سه ناوردای<sup>12</sup> تانسور کرنش ( $I_1, I_2, I_3$ ) با رابطه‌ی (1) بیان می شود [19]:

$$U = f(I_1, I_2, I_3) \quad (1)$$

که U دانسیته انرژی کرنشی،  $I_1, I_2, I_3$  سه ناوردای تانسور تغییر فرم هستند، که با رابطه‌ی (2) بصورت زیر بیان می شوند:

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \\ I_2 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 \\ I_3 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \end{aligned} \quad (2)$$

متغیرهای  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  سه نسبت کرنش هستند که نهایتاً دانسیته انرژی کرنشی به رابطه رابطه‌ی (3) می انجامد:

$$U = \sum_{i+j+k=1}^{\infty} C_{ijk} (I_1 - 3)^i \cdot (I_2 - 3)^j \cdot (I_3 - 3)^k \quad (3)$$

کرنش یک جهت<sup>13</sup> را می توان به صورت  $\lambda_1 = \lambda$  و  $\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$  بیان کرد. هنگامی که ماده غیرقابل تراکم فرض شود ( $I_3 = 0$ )، یعنی هنگامی که حجم نمونه بعد از تغییر فرم بدون تغییر باقی بماند، رابطه به صورت زیر ساده می شود:

$$U = \sum_{i+j=1}^{\infty} C_{ij} (I_1 - 3)^i \cdot (I_2 - 3)^j \quad (4)$$

در این پژوهش برخی از مدل‌های ابرکشسان مواد برای پیش‌بینی رفتار الاستیک غیرخطی نانوکامپوزیت های پلی اتیلن دارای نانوپرلیت و نانوذرات

در سال های اخیر، نانوکامپوزیت های پلیمری بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است و این دسته از مواد پلیمرهایی هستند که با پرکننده‌هایی نانویی تقویت شده اند، که در سطح نانومتری در ماتریس پلیمری پراکنده شده اند. نانوکامپوزیت های پلیمری خواص قابل توجهی نسبت به سایر پلیمرها از جمله کامپوزیت های مرسوم دارند که از جمله آن‌ها می توان به افزایش خواص قابل دسترس در وزن پایین‌تر اشاره کرد [1, 2]. پلی اتیلن با دانسیته پایین<sup>1</sup> یکی از مواد مهمی است که به دلیل خواص بسیار بالای آن در تهیه نانوکامپوزیت‌ها به عنوان ماتریس پلیمری مورد استفاده قرار می گیرد و کاربردهایی همچون کابل و قطعات تهیه شده توسط قالب‌گیری تزریقی دارد [3]. محققین زیادی بر روی اثرات افزودن نانوپرکننده بر ماتریس پلیمری با هدف بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و رئولوژیکی آن پرداخته اند که از این جمله می توان به نانورس [4]، نانوپرلیت<sup>2</sup> [5, 6]، نانولوله‌های کربن [7] و نانو کربنات کلسیم [8] اشاره کرد. مطالعات انجام شده نشان داد که پلی اتیلن تقویت شده با نانورس به عنوان پوشش پلیمری برای حفاظت از استیل در برابر خوردگی مناسب است [9]. همچنین نتایج پراکنش اشعه ایکس<sup>3</sup> ثابت کردند که با اصلاح شیمیایی سطح نانورس، فاصله بین لایه ای این ذرات در ماتریس پلی اتیلن بیشتر می شود و در نتیجه رسیدن به کامپوزیت پراکنشی با خواص مناسب را تسهیل می کند [10]. پرلیت یک شیشه ی آتشفشانی نامنظم است که محتوی آب نسبتاً زیادی است، که معمولاً توسط هیدراتاسیون آب اسیدی ایجاد می شود. این عمل به صورت طبیعی انجام می شود و محصول پرلیت بدست آمده دارای خواص غیر معمولی است و زمانی که به اندازه ی کافی حرارت داده شود این خواص قابل مشاهده است. به دلیل وزن کم آن بعد از فرآوری در صنعت بسیار پرکاربرد خواهد بود [11]. در مطالعات قبلی این گروه اصلاح سطح شیمیایی نانوپرلیت توسط گروه های سیلانی به عنوانی راهی موثر برای تقویت مکانیکی پلی اتیلن معرفی شد [12]. این اثر به بهبود سازگاری بین ماتریس پلیمری و نانوپرلیت مربوط است که با استفاده از آزمون های مورفولوژیکی اثبات شده است. همچنین کاهش چشمگیر عبورپذیری گاز اکسیژن از فیلم پلی اتیلن/نانوپرلیت آن را برای استفاده در صنعت بسته بندی مواد غذایی مناسب می کند [13].

اخیراً استفاده همزمان از دو پرکننده به عنوان پرکننده هیبریدی، چه به صورت فیزیکی و چه به صورت شیمیایی، به دو دلیل بسیار مورد توجه قرار گرفته است: (الف) بهره‌گیری از فواید هر دو پرکننده به صورت همزمان برای بهبود خواص ماتریس پلیمری، (ب) اثر هم‌افزایی دو پرکننده [14, 15]. جای خالی این مبحث جدید نویسندگان را به این فکر انداخت که برای رسیدن به بهبود حد نهایی عملکرد ترکیبات پلیمری بواسطه ی ترکیب کردن با نانوپرکننده‌ها، می توان از هیبرید ذرات نانورس و نانو پرلیت استفاده کرد. مطالعات و آزمایشات اخیر ویژگی های مناسب این دو نانو پرکننده و کاربردی بودن تک تک آن ها در زمینه ی پلیمری را نشان می دهد [6, 16]. مطالعه‌ی بسیار خوبی روی پیش بینی رفتار مکانیکی کامپوزیت های پلیمری بر پایه مدل های مکانیکی مختلف از جمله مدل‌های ابرکشسان<sup>4</sup> توسط محققین زیادی انجام شده است [17, 18]. در این مطالعه نویسندگان همچنین به دنبال یافتن رابطه‌ی بین بارگذاری نانوهیبریدی و درجه‌ی تطابق بالا برای

<sup>5</sup> Arruda-Boyce

<sup>6</sup> Mooney-Rivlin

<sup>7</sup> Marlow

<sup>8</sup> Polynomial (order-2)

<sup>9</sup> Van der Waals

<sup>10</sup> Ogden (order-3)

<sup>11</sup> Strain energy density (SED)

<sup>12</sup> Invariant

<sup>13</sup> Unidirectional

<sup>1</sup> Low density polyethylene (LDPE)

<sup>2</sup> Nanoperlite (NP)

<sup>3</sup> X-ray diffraction (XRD)

<sup>4</sup> Hyperelastic

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{2\mu_i}{a_i^2} (\bar{\lambda}_1^{a_i} + \bar{\lambda}_2^{a_i} + \bar{\lambda}_3^{a_i} - 3) \quad (8)$$

که در آن ژاکوبین<sup>4</sup> دترمینان  $J = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3$  و  $\mu_i$  و  $a_i$  ثابت ماده هستند که برش را توصیف می‌کند. در این پژوهش  $N = 3$  فرض شده است. محاسبات مشتقات نوردای تابع انرژی اگدن از مدل چندجمله‌ای بسیار پیچیده‌تر است. به همین دلیل، مدل اگدن هنگامی که اطلاعات از چندین آزمون آزمایشگاهی بدست می‌آید برازش دقیق‌تری دارد [24].

### 2-5- مونی-ریولین<sup>5</sup>

پتانسیل انرژی کرنش مدل مونی-ریولین به صورت رابطه‌ی (9) است:

$$U = \sum_{i,j=0}^{\infty} C_{ij} (\bar{I}_1 - 3)^i (\bar{I}_2 - 3)^j \quad (9)$$

در معادله‌ی (9)،  $C_{ij}$  ثابت ماده است که رفتار برش ماده را توصیف می‌کند و  $C_{00} = 0$  می‌باشد. با فرض  $N = 2$  و  $a_1 = 2$  در مدل اگدن یا  $N = 1$  در مدل چند جمله‌ای، مدل مونی-ریولین مطابق رابطه‌ی (10) بدست می‌آید:

$$U = C_{10} (\bar{I}_1 - 3) + C_{01} (\bar{I}_2 - 3) \quad (10)$$

### 2-6- یه اوه<sup>6</sup>

این مدل یک فرم خاص از مدل چندجمله‌ای کاهش‌یافته است. مدل چندجمله‌ای کاهش‌یافته یک فرم ساده از مدل چندجمله‌ای است که در آن نوردای دوم تانسور کوشی-گرین حذف شده است و ز همواره برابر با صفر است. بنابراین تابع انرژی کرنشی به صورت رابطه‌ی (11) درمی‌آید:

$$U = C_{10} (\bar{I}_1 - 3) + C_{01} (\bar{I}_2 - 3) \quad (11)$$

مدل یه‌اوه یک فرم کاهش‌یافته از مدل چندجمله‌ای است که در آن  $n = 3$  است و به صورت رابطه‌ی (12) معرفی می‌شود:

$$U = \sum_{i=1}^3 C_{i0} (\bar{I}_1 - 3)^i \quad (12)$$

این مدل به دو دلیل برای توصیف رفتار ابرکشسان آمیزه‌های لاستیکی مناسب است که به شرح زیر است: در دامنه‌ی وسیعی از تغییر فرم جواب دقیق ارائه می‌کند، برای پیش‌بینی رفتار تنش-کرنش انواع مختلف تغییر فرم قابل استفاده است، در حالی که داده‌ها از یک تغییر فرم ساده مثل ازدیاد طول یک‌بعدی به دست بیاید [25].

### 3- تجری

#### 1- مواد به کار رفته

ویژگی‌های پلی اتیلن با دانسیته کم با گرید تجاری LFA200 و نانوپرلیت و نانورس اصلاح شده با نام تجاری Cloisite@30B مورد استفاده در این مطالعه در جدول 1 ارائه شده است. پلی (متیل هیدروژن سیلوکسان)<sup>1</sup> به

خاک رس استفاده شده است. در این پژوهش هفت مدل ابرکشسان برای بررسی رفتار تنش کرنش مورد مطالعه قرار گرفته است. در تمامی مدل‌ها، ماتریس پلیمری غیرقابل تراکم فرض شده‌اند.

#### 1-2- مدل آرودا-بویس<sup>1</sup>

این مدل از ساختار مولکولی پایه پلیمرها برای شبیه‌سازی رفتار غیرگوسین هر یک از زنجیرها در شبکه استفاده می‌کند. در مدل آرودا-بویس (رابطه‌ی (5)) پتانسیل انرژی کششی برای مواد غیرقابل تراکم برابر با مجموع پتانسیل‌های تک‌تک زنجیرها که در فضا به صورت تصادفی جهت‌گیری شده‌اند فرض می‌گردد [20].

$$U = \mu \sum_{i=1}^5 \frac{C_i}{\lambda_m^{2i-2}} (I_i^* - 3^i) \quad (5)$$

در رابطه‌ی (5)،  $C_i$  ها ثابت ماده و برابر با  $C_4 = \frac{19}{7000}$ ،  $C_5 = \frac{519}{673750}$ ،  $C_1 = 0.5$ ،  $C_2 = 0.05$ ،  $C_3 = \frac{11}{1050}$  کمیت  $\mu$  مدول برشی اولیه و  $\lambda_m$  مقیاسی در حد کرنش شبکه است. تابع انرژی کرنشی تابع نوردای اول تانسور کوشی-گرین<sup>2</sup> است. در مدل آرودا بویس از نوردای دوم صرف‌نظر می‌شود [21].

#### 2-2- چندجمله‌ای

ساختار اصلی این مدل بر پایه‌ی نوردای اول و دوم تانسور کوشی-گرین،  $\bar{I}_1$ ،  $\bar{I}_2$  می‌باشد که به صورت رابطه‌ی (6) بیان می‌شود:

$$U = \sum_{i+j=1}^{\infty} C_{ij} (\bar{I}_1 - 3)^i (\bar{I}_2 - 3)^j \quad (6)$$

در رابطه‌ی (6)،  $C_{ij}$  ثابت ماده است که رفتار برشی ماده را توصیف می‌کند، در حالی که  $N$  یک عدد مثبت است که تعداد ترم‌های تابع انرژی کرنش را بیان می‌کند ( $N = 1, 2, 3$ ). این معادله برای توصیف رفتار تنش-کرنش پلیمرهای پر شده نیز به کار می‌رود [22].

#### 3-2- واندروالس

پتانسیل انرژی کرنشی در مدل واندروالس به صورت رابطه‌ی (7) تعریف می‌شود:

$$u = \mu \left\{ -(\lambda_m^2 - 3) [ \ln(1 - \eta) + \eta ] - \frac{2}{3} a \left( \frac{I^* - 3}{2} \right)^{1.5} \right\} \quad (7)$$

که در آن  $I^* = (1 - \beta)\bar{I}_1 + \beta\bar{I}_2$  و  $\eta = \sqrt{\frac{I^* - 3}{\lambda_m^2 - 3}}$ ،  $\mu$  مدول برشی اولیه،  $\lambda_m$  حد کرنش،  $a$  پارامتر برهم‌کنش کلی و  $\beta$  پارامتر مخلوط نورداست. معادله‌ی واندروالس به نام معادله‌ی کیلین<sup>3</sup> نیز معروف است [23].

#### 4-2- اگدن

در معادله‌ی اگدن تابع دانسیته کرنش مستقیماً بر اساس نسبت کرنش‌های اصلی مواد غیرقابل تراکم بصورت رابطه‌ی (8) بیان می‌شود:

<sup>4</sup> Jacobian  
<sup>5</sup> Mooney- Rivlin  
<sup>6</sup> Yeoh

<sup>1</sup> Arruda-Boyce  
<sup>2</sup> Cauchy- Green  
<sup>3</sup> Killian

Brabender-TSE20) تهیه گردید. سرعت مارپیچ 80 دور در دقیقه و دمای نواحی مختلف حرارت‌دهی از 120 تا 170 درجه سانتی‌گراد تعیین شد. نمونه‌های نانوکامپوزیتی به روش مذاب در اکسترودر تهیه شدند. برای دستیابی به ترکیب درصد مورد نظر، مقادیر مناسب از مستریچ خشک شده و LDPE با یکدیگر مخلوط شدند. در جدول 2 ترکیب فرمولاسیون‌های تهیه شده و همچنین نحوه کدگذاری آنها آورده شده است. نمونه‌های تهیه شده سپس به صورت گرانول آماده شدند. نمونه‌های آزمون کشش با استفاده از این گرانول‌ها و منطبق با استاندارد قالبگیری تزریقی شد. دستگاه تزریق مورد استفاده ساخت شرکت ایمن ماشین بوده و برای تهیه نمونه‌ها، دمای خوراک 170°C، دمای نازل 200°C، فشار تزریق 90 بار و زمان خنک شدن 70 ثانیه تنظیم شد.

### 3-4- روش‌های شناسایی

#### 4-4-1- میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>4</sup>

برای مطالعه ریز ساختار نمونه‌های نانوکامپوزیتی و کیفیت پخش نانوذرات پرلیت در زمینه پلیمری از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Tescan VEGA-II ساخت کشور چک استفاده شد. بدین منظور ابتدا نمونه‌ها به مدت 2 دقیقه در نیتروژن مایع غوطه‌ور شده و سپس شکسته شدند. نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Sputter Coater مدل K450X ساخت کمپانی EMITECH از کشور انگلیس بوسیله لایه نازکی از طلا به ضخامت 15nm در مدت زمان 2 دقیقه و با نیروی 20kV پوشش داده شد و با بزرگنمایی‌های مختلف موردتصویر برداری قرار گرفت.

#### 4-4-2- آزمون کشش

برای بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها آزمون کشش بر طبق استاندارد D638 ASTM انجام شد. برای اطمینان از نتایج، از هر کدام از نمونه‌ها 4 دمبل مطابق با ابعاد گفته شده درون استاندارد تهیه گردید. سرعت کشش برای نمونه‌ها 50mm/min در نظر گرفته شد. آزمون‌ها در دمای محیط انجام گرفتند. دستگاه کشش مورد استفاده مدل Instron 6025 و ساخت کشور انگلیس است.

**Table 2** Sample Code and Composition of the Prepared LDPE Hybrid Nanocomposites

جدول 2 کدها و ترکیب نمونه‌های هیبریدی نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلن

نمونه	نانورس اصلاح‌شده (درصد وزنی)	پلی‌اتیلن با دانسیته کم (درصد وزنی)	کد نمونه
Control	0	100	
P2C5 <sup>*</sup>	2	93	
P4C5	4	91	
P6C5	6	89	
P9C5	8	86	

\* "P" و "C" به ترتیب به جای نانوپرلیت و نانورس آورده شده است.

**Table 1** List of materials

شرکت سازنده	ویژگی‌ها	مواد
مجتمع پتروشیمی بندر ماهشهر ایران	دانسیته = 0.922 g.cm <sup>-3</sup>	پلی‌اتیلن با دانسیته کم
سبز درفک ورش ایران	دمای ذوب = 980°C شاخص سختی = 5.5 Mohs	نانوپرلیت
Southern clay آمریکا	ظرفیت تبادل کاتیونی = 90meq/100g	نانورس اصلاح‌شده

عنوان اصلاح‌کننده سطحی و استئاراتیک اسید به عنوان کاتالیست فرآیند سیلانیزاسیون نیز از شرکت مرک تهیه شد.

### 3-2- روش تهیه نانوپرلیت

تهیه نانوپرلیت از پرلیت با متوسط اندازه ذره اولیه 7 میکرون انجام گرفت. در مرحله اول از دستگاه جت میل مدل NX 1500 ساخت شرکت Seishin ژاپن برای آسیاب ذرات استفاده شد که به دلیل پایین بودن چگالی پرلیت، تغییر محسوسی در ابعاد آن ایجاد نشد. در مرحله بعد، از آسیاب بین میل CONDUX مدل com100 ساخت شرکت H.jurjen & Co استفاده شد. پس از سه مرحله انجام آسیاب، ابعاد ذرات پرلیت به حدود 2 میکرون کاهش یافت. در نهایت پودر بدست آمده از آسیاب بین میل با استفاده از آسیاب گلوله‌ای PM100 ساخت شرکت Restch آلمان به نانو ذراتی با اندازه 50 نانومتر تا 300 نانومتر تبدیل شد. این کار در شرایط محیط، سرعت چرخشی 60 دور بر دقیقه، زمان تا 112 ساعت و با استفاده از گلوله‌های سیلیسی با قطر 5 میلی‌متر انجام شد. بمنظور تثبیت واکنش سیلانه شدن (طبق واکنش 1)، مخلوط حاصل به مدت 5 دقیقه تحت تابش اشعه مایکروویو در یک دستگاه مایکروویو خانگی (پاناسونیک مدل LK 120) و با حداکثر توان 900 وات قرار گرفت. برای خارج کردن سیلان‌های واکنش نداده در محیط، پرلیت سیلانه شده بمدت 10 ساعت و تحت حلال هگزان نرمال سوکسله گردید. در طی فرآیند اصلاح، پیوند فعال هیدریدی موجود در ترکیب سیلانی باگروه سیلانول موجود در نانوذره پرلیت در حضور کاتالیزگر استئاراتی واکنش داده و پیوندهای جدید سیلوکسانی بین پرلیت و ترکیب سیلانی ایجاد می‌شود. اثبات اصلاح شدن سطح نانوپرلیت در مقاله‌های قبلی این گروه توسط آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>3</sup> ارائه شده است [6, 12].

#### Reaction 1 Chemical reaction of PMHS with perlite OH group

واکنش 1 واکنش شیمیایی PMHS با گروه OH پرلیت



### 3-3- روش تهیه نانوکامپوزیت‌های هیبرید

به منظور تهیه آمیزه‌های نانوکامپوزیتی ابتدا مستریچ‌های پلی‌اتیلن سبک حاوی نانورس و نانوپرلیت با استفاده از یک اکسترودر دومارپیچه (مدل

<sup>1</sup> Poly(methyl hydrogen siloxane) (PMHS)

<sup>2</sup> Melt flow index (MFI)

<sup>3</sup> Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

<sup>4</sup> Scanning electron microscopy (SEM)

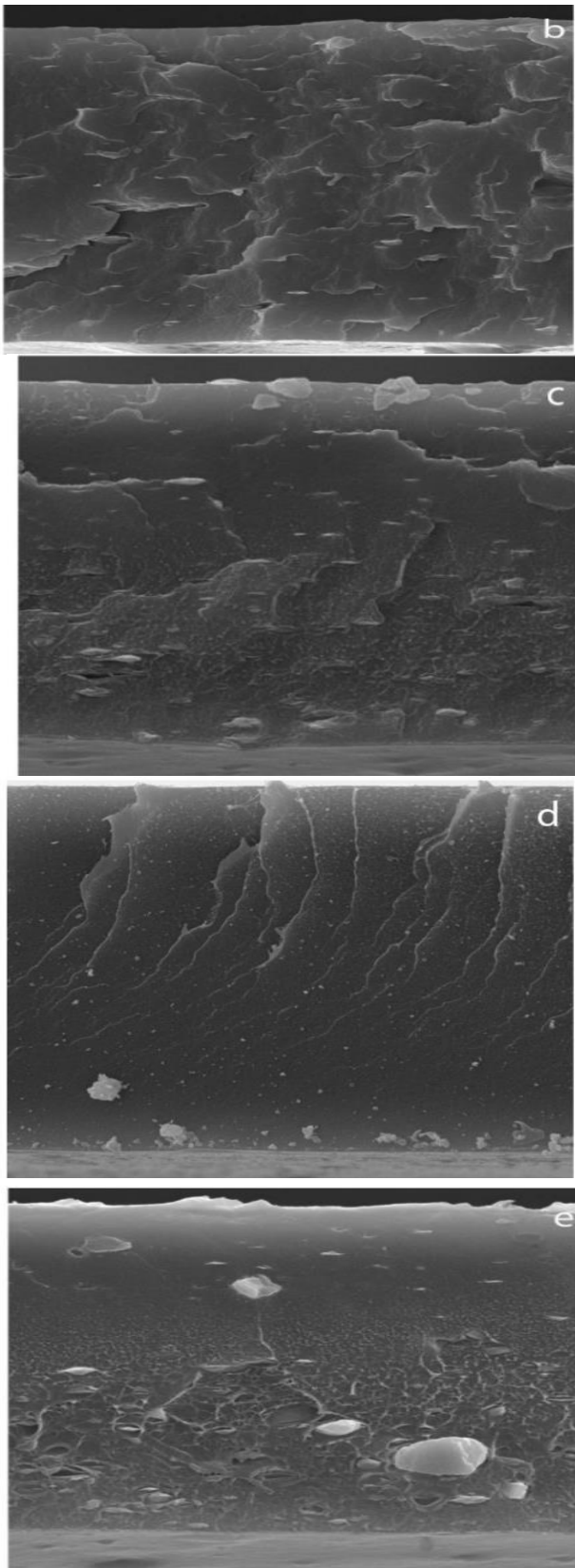
### 3-4-3- گرماسنجی روبشی تفاضلی<sup>1</sup>

برای بررسی رفتار حرارتی و بلورینگی نمونه‌ها از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) توسط دستگاه (NETZSCH-200F3 Maia) ساخت کشور آلمان استفاده شد. آزمون‌ها تحت اتمسفر نیتروژن و با سرعت حرارت‌دهی 10°C/min انجام شد.

### 4- نتایج و بحث

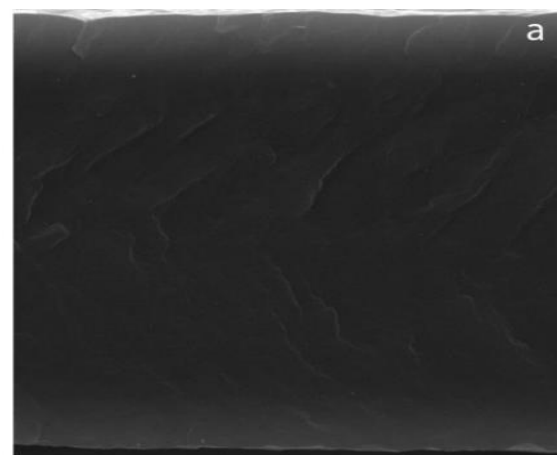
#### 1-4- خواص مورفولوژیکی

با توجه به اهمیت پخش نانوذرات در زمینه پلیمری کیفیت پخش نانوذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل 1 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به پلی‌اتیلن خالص و همچنین نانوکامپوزیت‌های هیبریدی آن با نانوپرلیت و نانورس را نشان می‌دهد. سطح شکست نسبتاً صاف با الگوی شبیه به رودخانه در طول ترک‌های نمونه پلی اتیلن خالص در تصویر (a) مشاهده می‌شود. این مشاهدات بیان‌کننده رفتار متداول شکست برای پلیمرها در عدم حضور نانوذرات است [26]. برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی پر شده با نانوپرکننده‌ها (موارد b,c,d,e) در راستای گسترش ترک<sup>2</sup> فرورفتگی‌ها و برآمدگی‌های<sup>3</sup> زیادی ایجاد می‌شود که باعث می‌شود سطح شکست بسیار زبرتر از نمونه پلی اتیلن خالص باشد. با افزودن میزان نانوپرکننده می‌شود. افزایش میزان سختی و ناهمواری سطح شکست در نمونه‌ها را می‌توان به برهم‌کنش بسیار بالای بین نانورس و نانوپرلیت با زنجیرهای پلیمری و همچنین اثر هم‌افزایی این دو پرکننده نسبت داد [27]. نتایج مطالعات مورفولوژیکی و آزمون آنالیز عنصری در مطالعه قبل از همین گروه نشان داد [5] که درصد‌های پایین نانوذرات، این نانوذرات دارای پخش یکنواخت درون ماتریس پلیمری می‌باشند. با افزایش درصد نانوذرات به 7٪ وزنی شامل ( 5٪ وزنی نانوذرات خاک رس و 2٪ وزنی نانوپرلیت) همچنان پخش یکنواختی از نانوذرات درون زمینه پلی اتیلن مشاهده شده و کلوخه‌ها در آستانه تشکیل بوده‌اند. با افزایش بیشتر نانوذرات به 9٪ وزنی ( 5٪ وزنی نانوذرات خاک رس و 4٪ وزنی نانوپرلیت) کلوخه‌ها تشکیل شده است [5].



**Fig. 1.** SEM Micrographs of LDPE-Based Nanocomposite: (a) Control or pure LDPE, (b) P2C5, (c) P4C5, (d) P6C5 and (e) P9C5

شکل 1 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به: (a) پلی‌اتیلن خالص یا نمونه P9C5 (b) نمونه P2C5؛ (c) نمونه P4C5؛ (d) نمونه P6C5؛ (e) نمونه P9C5



<sup>1</sup> Differential scanning calorimetry (DSC)

<sup>2</sup> Crack propagation

<sup>3</sup> Ridges and valleys



2-4- خواص حرارتی

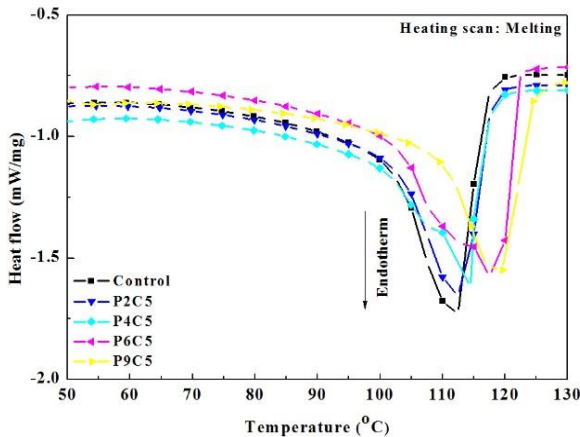


Fig. 3. DSC curves of hybrid LDPE nanocomposites with heating rate 10 °C·min

شکل 3 نمودارهای DSC نانوکامپوزیت‌های هیبریدی پلی‌اتیلن در مسیر گرم کردن با شدت 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه

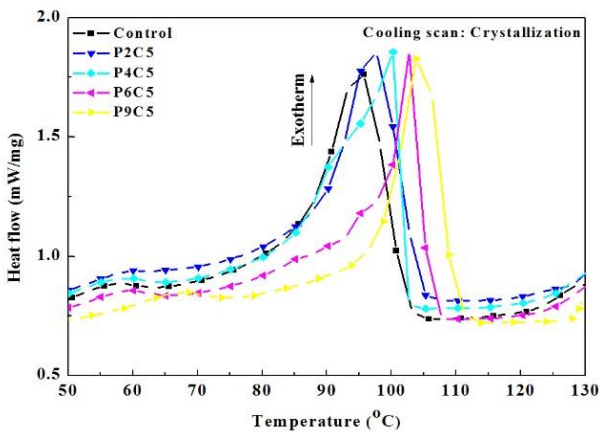


Fig. 4. DSC curves of hybrid LDPE nanocomposites with cooling rate 10 °C·min

شکل 4 نمودارهای DSC نانوکامپوزیت‌های هیبریدی پلی‌اتیلن در مسیر سرد کردن با شدت 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه

Table 3 Melting and crystallization temperatures of hybrid nanocomposites based on LDPE/nanoperlite/nanoclay

جدول 3 دمای ذوب و دمای بلورینگی نمونه‌های نانوکامپوزیت هیبریدی پلی‌اتیلن/نانوپرلیت/نانورس

نمونه	دمای ذوب (سانتی‌گراد)	دمای بلورینگی (سانتی‌گراد)
Control	110.3±0.3	95.5±0.2
P2C5	112.4±0.7	97.8±0.5
P4C5	114.5±0.1	100.5±0.6
P6C5	117.8±0.9	102.3±0.8
P9C5	120.1±0.2	104.7±0.1

همچنین در نمودار DSC مربوط به نانوکامپوزیت حاوی 9 درصد نانوپرلیت و 5 درصد نانورس نیز روند افزایشی دمای ذوب و دمای تشکیل بلور مشاهده می‌شود. نقطه ذوب برای این نانوکامپوزیت در حدود 120 درجه سانتی‌گراد و نقطه تشکیل بلور نیز در حدود 104.7 درجه سانتی‌گراد واقع شده است. این موضوع را می‌توان به دشوارتر کردن حرکت زنجیرهای پلیمری در حضور ذرات نانویی به علت برهم‌کنش بالای پلیمر و نانو ذرات مربوط دانست [29].

دوره<sup>1</sup> گرم کردن<sup>2</sup> و سرد کردن<sup>3</sup> آزمون DSC از دمای صفر تا 150 درجه سانتی‌گراد و بلعکس با نرخ حرارت دهی 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. به عنوان مثال نمودار DSC مربوط به نمونه پلی‌اتیلن خالص در شکل 2 آورده شده است. مسیر گرماگیر در پایین نمودار نشان داده شده است که از قله<sup>4</sup> آن نمودار می‌توان دمای ذوب را پیدا کرد و مسر گرمازا در بالای نمودار نشان داده شده است که از قله آن می‌توان دمای تشکیل بلور در نمونه‌ها را یافت. همان‌طور که در نمودار مشخص است دمای ذوب پلی‌اتیلن خالص در دمای 110 درجه سانتی‌گراد و دمای تشکیل بلور نیز در حدود دمای 95 درجه سانتی‌گراد ظاهر شده است.

برای مشاهده بهتر اثر نانوهیبریدی بر روی خواص پلی‌اتیلن نمودارهای گرم کردن و سرد کردن نانوکامپوزیت‌ها به ترتیب در شکل 3 و شکل 4 ارائه شده است. داده‌های آزمون گرماسنجی از جمله دمای ذوب و دمای بلورینگی در جدول 3 ارائه شده است. نمودار DSC و داده‌های حاصل از آن برای نانوکامپوزیت حاوی 2 درصد نانوپرلیت و 5 درصد نانورس نمایش می‌دهد که دمای ذوب و دمای تشکیل بلور نسبت به حالت خالص افزایش یافته و به ترتیب قله مربوط به این دو نقطه در دماهای 112 و 97 درجه سانتی‌گراد می‌باشد. همان‌طور که در شکل‌های فوق دیده می‌شود دمای ذوب و دمای تشکیل بلور نیز با افزایش درصد نانوپرلیت به 4 درصد همچنان افزایش می‌یابد و به ترتیب در دماهای 114 و 100 درجه سانتی‌گراد ظاهر می‌شود. با توجه به افزایش درصد نانو پرلیت این روند کاملاً منطقی است. نقطه ذوب برای این نانوکامپوزیت حاوی 6 درصد نانو پرلیت و 5 درصد نانورس حدود 117 درجه سانتی‌گراد و دمای تشکیل بلور نیز در حدود 102 درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

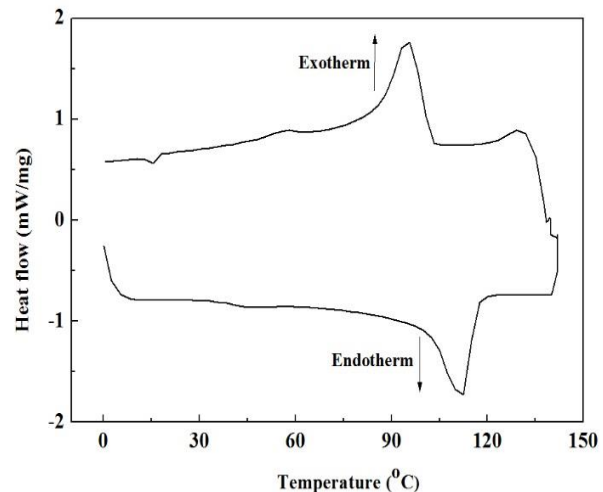


Fig. 2. DSC curves of pure LDPE (control sample) in heating/cooling cycle, (heating/cooling rate 10 °C·min)

شکل 2 داده‌های DSC حاصل از دوره گرم کردن و سرد کردن پلی‌اتیلن خالص با نرخ حرارت‌دهی 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه

1 Cycle  
2 Heating  
3 Cooling  
4 Peak

3-4- خواص مکانیکی و رفتار ابرکشسان

خواص نهایی کششی، می تواند نشان دهنده ی رفتار ویسوالاستیک پلیمرها در حضور نانو پرکننده ها باشد. مقدار نسبتاً کم نانو پرکننده ها داخل یک ماتریس پلیمری موجب افزایش مدول و استحکام کششی نانو کامپوزیت ها می شود. نمودارهای تنش- کرنش نمونه های هیبریدی پلی اتیلن/ نانو پرلیت/ نانورس در شکل 5 ارائه شده است.

داده های این آزمون اعم از مدول یانگ نمونه ها، مقاومت کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه ها در جدول 4 آورده شده است. با توجه به شیب نمودارهای شکل 5 (مدول یانگ) می توان دریافت که حضور نانوپرلیت باعث افزایش مدول کشسان نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر خالص می شود. با توجه به اینکه نانوذره پرلیت بعنوان یک ماده معدنی دارای مدول کشسان بالاتری نسبت به زمینه پلیمری است، لذا انتظار این است که مدول کشسان در نانوکامپوزیت نسبت به پلی اتیلن خالص با افزایش همراه باشد و با افزایش درصد نانوذرات این روند ادامه یابد. بطور کلی مدول کامپوزیت های پلیمری مستقیماً به استحکام برهمکنش های<sup>1</sup> بین سطحی بین زمینه و فاز تقویت کننده<sup>2</sup> مربوط می شود. وجود سطح مشترک<sup>3</sup> خوب، برش خوردن و تغییر شکل زنجیرهای پلیمر را در اطراف فاز تقویت کننده محدود می سازد و این منجر به دشوار شدن تغییر شکل اولیه مواد و عبارتی افزایش مدول آنها می شود. افزایش مدول مشاهده شده در جدول 4 بیانگر وجود برهمکنش های قوی بین زمینه و نانوذرات پرلیت اصلاح شده می باشد. با فرض اینکه برهمکنش های بین سطحی بین نانوپرلیت و زمینه - صرف نظر از میزان نانوذره - یکسان است، در درصد های بالا از نانوذره تعداد محل های تقویت کننده افزایش یافته و برهمکنش آنها منجر به افزایش مدول در درصد های بالا می شود.

Table 4 Variation of mechanical data of hybrid nanocomposite based on LDPE/nanoperlite/nanoclay

جدول 4 داده های مکانیکی نمونه های نانوکامپوزیت هیبریدی پلی اتیلن/ نانو پرلیت/ نانورس

کد نمونه	ازدیاد طول در نقطه شکست (%)	مقاومت کششی (مگا پاسکال)	مدول یانگ (مگا پاسکال)
Control	81±1	1/9±0/1	72±1/5
P2C5	73±3	3/1±0/1	137±1/8
P4C5	65±2	5/7±0/4	145±2/5
P6C5	53±1	9/3±0/2	177±2/4
P9C5	49±2	10/9±0/5	190±3/1

استحکام کششی مشاهده شده در جدول را می توان به برهمکنش های ذره- ذره و یا برهمکنش های ذره- پلیمر ناشی از سطح زیاد ایجاد شده بواسطه پخش نانوذره در زمینه پلیمری نسبت داد. این امر منجر به ایجاد سطح مشترک نسبتاً قوی شده که از طریق آن انتقال تنش<sup>4</sup> بهتر صورت گرفته و لذا استحکام کششی نانوکامپوزیت افزایش می یابد. نتایج مشابهی مبنی بر افزایش در استحکام کششی نانوکامپوزیت های پلیمری در حضور نانوذرات مختلف توسط سایر محققین گزارش شده است. اعتقاد آنها بر این است که چسبندگی بیشتر بین زمینه و ذره منجر به جدایش کمتر آنها در هنگام اعمال تنش می شود و در نتیجه استحکام و مدول کششی بهبود می یابد [27]. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش نانوپرلیت میزان ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه های نانوکامپوزیتی کاهش می یابد. این موضوع را می توان به محدود شدن تحرک زنجیرهای پلیمری ناشی از حضور نانوذرات پرلیت نسبت داد. برخی از محققین نیز کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست را به عواملی مانند ایجاد تمرکز تنش بواسطه حضور نانوذره نسبت می دهند [31]. استحکام کششی و مدول ترکیب کامپوزیت پلی اتیلن تقریباً دو برابر در مقایسه با پلی اتیلن خالص (نمونه ی مرجع) با معرفی 5٪ نانورس و 2٪ نانو پرلیت است. این مشاهدات در مورد نانو کامپوزیت ها، می تواند به این واقعیت مرتبط باشد که وجود برهمکنش بالا بین لایه های خاک رس و ذرات نانوپرلیت با ماتریس پلیمری، می تواند انرژی گسترش ترک را کاهش دهد. این موضوع همچنین می تواند اثر هم افزایی<sup>5</sup> دو نانو پرکننده افزوده شده باشد. چنین تعامل بهبود یافته بین ماتریس پلیمر و لایه های نانو رس می تواند چندین دلیل اصلی داشته باشد. اولین دلیل می تواند ماهیت ارگانیک نانورس اصلاح شده با ظرفیت تبادل کاتیون 90 میلی اکی والان در 100 گرم باشد که سازگاری مورد نیاز را از طریق فرایند تبادل یون، فراهم می کند. کاتیون آلکیل آمونیوم (آمونیوم متیل هیدروکسی ایل اکسید کربنیک بیس-2- هیدروکسی اتیل<sup>6</sup> در نانو فیلر، در این مطالعه انجام شده) انرژی سطحی مونت موریلونیت طبیعی را کاهش می دهد، بنابراین ویژگی های خیس نانوذرات را با زنجیره های پلیمری را بهبود می بخشد. دومین عامل فعالیت شیمیایی بالا از کاتیون های الکالی آمونیوم است که می تواند برخی از قطبیت ساختار نانو ذرات را به وجود آورد.

قطر القا شده ی لایه های نانورس می توانند تعامل بین لایه های نانورس و ماتریس پلیمری را بهبود بخشد. همچنین اصلاح سطحی موجود در سطح

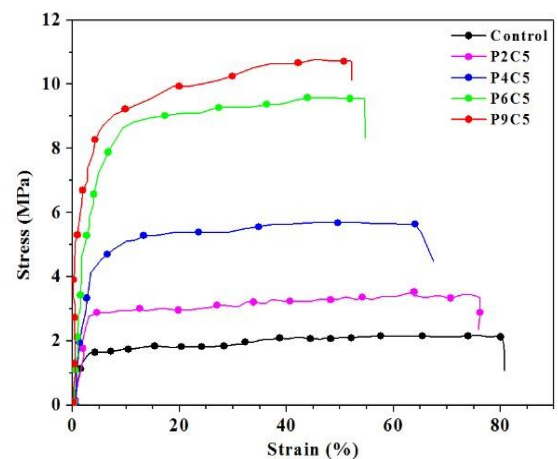


Fig. 5. Stress-strain behavior of hybrid nanocomposites based on LDPE/nanoperlite/nanoclay in tensile mode

شکل 5 رفتار تنش کرنش نمونه های هیبریدی پلی اتیلن/ نانوپرلیت/ نانورس در آزمون کشش

<sup>4</sup> Stress transfer

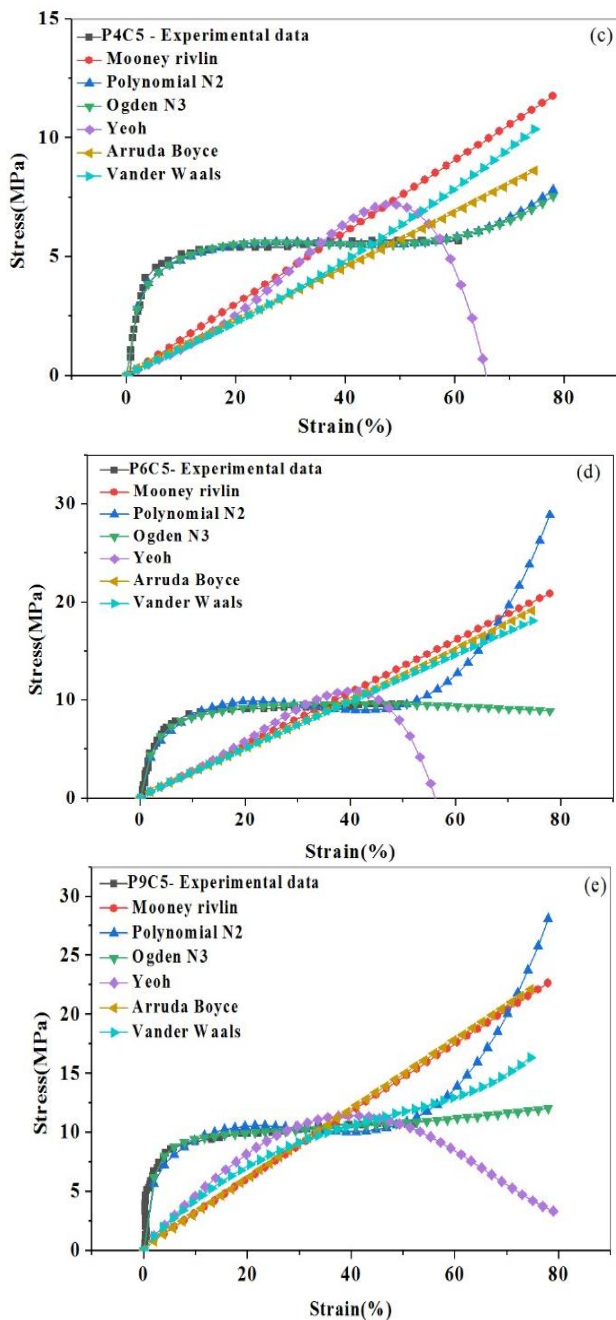
<sup>5</sup> Synergistic effect

<sup>6</sup> Methyl tallow bis-2-hydroxyethyl quaternary ammonium

<sup>1</sup> Interactions

<sup>2</sup> Reinforcing phase

<sup>3</sup> Interface



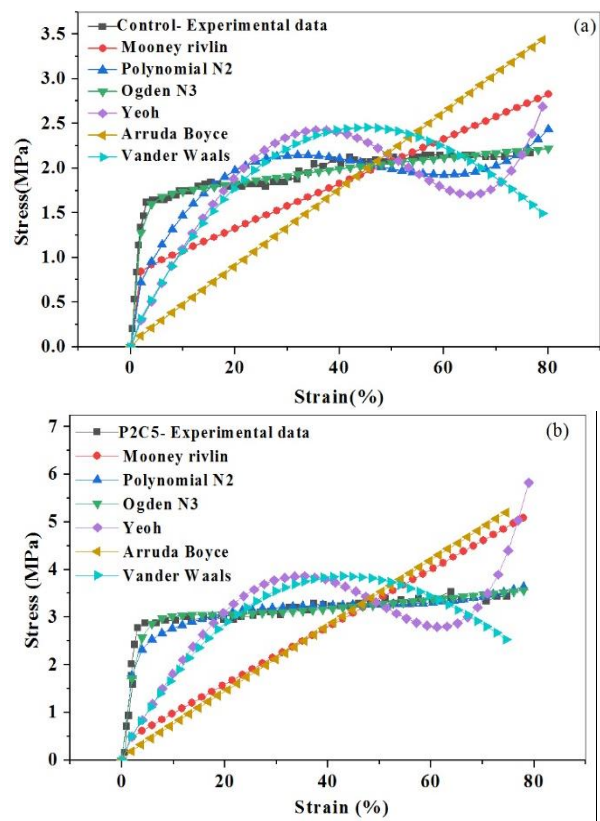
**Fig. 6.** Experimental nominal stress versus nominal stress of LDPE-Based Nanocomposite compared with the theoretical data from hyperelastic models: (a) Control or pure LDPE, (b) P2C5, (c) P4C5, (d) P6C5 and (e) P9C5

شکل 6 مقایسه داده های تجربی با نمودارهای حاصل از مدلسازی با مدل های ابرکشسان برای نمونه های نانوکامپوزیت هیبریدی پلی اتیلن/ نانورس/ نانوپرلیت مختلف: (a) پلی اتیلن خالص یا نمونه control؛ (b) نمونه P2C5؛ (c) نمونه P4C5؛ (d) نمونه P6C5؛ (e) نمونه P9C5

ثوابت به دست آمده از مدل کردن داده های تجربی با مدل های ابرکشسان در جدول 5 ارائه شده است. با مقایسه داده های تجربی با مدل های تئوری مشاهده می شود که بهترین تطابق با داده های تجربی در تمام بازه کرنش برای تمامی نمونه ها از مدل آگدن بدست می آید. مدل های آرودا-بویس و واندروالس تطابق خوبی با داده های تجربی نشان نمی دهند.

نانوپرلیت باعث می شود که سطح آن آب گریز شده و بنابراین با ماتریس پلی اتیلن سازگار شده و پخش بهتری در ماتریس داشته باشد. گروه هاشمی و همکاران نیز نتایج مشابهی را برای نانوکامپوزیت پلی اتیلن/نانورس اصلاح شده با PMHS گزارش داده اند. این موضوع به سازگاری بهتر نانورس اطلاع شده با ماتریس ترموپلاستیکی است [32]. افزایش دو سطح نانوپرکننده، روند متفاوتی را در ازدیاد طول در نقطه شکست نشان می دهد. ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه های تهیه شده با نانورس و نانوپرلیت با افزایش میزان نانوپرکننده به طرز قابل توجهی کاهش می یابد. این کاهش می تواند به محدود شدن تحرک زنجیره های پلیمری در حضور نانوپرکننده هیبریدی مربوط باشد که ناشی از برهم کنش بالای بین این نانومواد و ماتریس پلیمری است. این پدیده ها به طور واضح توانایی تحمل بار ماتریس را از جمله مدول الاستیک و تنش کششی افزایش می دهند.

در ادامه برای برای پیش بینی رفتار تنش- کرنش نمونه های نانوکامپوزیتی پلیمری با رفتار ویسکوالاستیک می توان از مدل های ابرکشسان استفاده نمود. نرم افزار آباکوس<sup>1</sup> با استفاده از روش حداقل مربعات مناسب ثوابت مدل های مواد از روش نمودار درخورد تعیین می کند. در این بخش داده های تنش- کشش به نرم افزار آباکوس وارد شده و رفتار کامپوزیت ها با برخی از مدل های ابرکشسانی مانند: واندروالس، آگدن (3)، مونی ریولین، آرودا بویس، چند جمله ای (2) و یه اوه مقایسه شده است. برای بررسی تاثیر محتوای نانو پرکننده در مدل های فوق، تنش اسمی در مقابل کشش اسمی بدست آمده از آزمایش و با رفتار پیش بینی شده از مدل های ابرکشسان درخورد بدست آمده برای نمونه های نانوکامپوزیت هیبریدی پلی اتیلن/ نانورس/ نانوپرلیت در شکل 6 ارائه شده است.



<sup>1</sup> ABAQUS



Table 5 Material parameters of hyperelastic models for LDPE hybrid nanocomposites

جدول 5 ثوابت مربوط به مدل های ابرکشسان برای نمونه های نانوکامپوزیت هیبریدی LDPE

Model Sample	Arruda-Boyce				Ogden 3						
	$\mu$	$\mu_0$	$\lambda_m$	$R^2$	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$R^2$
Control	2.15e-2	4.30-2	143550.1	0.75	16.250	1.196	-17.681	-0.461	1.062	-0.757	0.998
P2C5	3.89e-2	6.89e-2	126216.3	0.84	28.009	0.274	-29.191	2.36e-2	1.465	-0.307	0.994
P4C5	0.243153	0.11015	184.939	0.73	1.696	11.223	-22.451	1.282	3.487	-6.974	0.993
P6C5	0.748175	0.24067	151.86	0.80	9.134	-7.48e-3	-11.371	1.131	2.438	-2.216	0.994
P9C5	0.494785	0.292	73894.77	0.72	9.709	0.2799	-11.619	1.372	2.006	--3.097	0.995

Model Sample	Mooney-Rivlin			Van der Waals				
	$C_{10}$	$C_{01}$	$R^2$	$\mu$	$\lambda_m$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
Control	1.25e-2	0.399414	0.84	0.113826	239.6918	2.36e-2	0	0.84
P2C5	3.02e-2	0.160215	0.79	0.185363	227.1432	2.47e-2	0	0.82
P4C5	7.53e-2	-7.22e-2	0.75	9.65e-2	10385.78	-7.74e-3	0	0.76
P6C5	0.133152	-6.65e-2	0.80	0.244209	7269.805	6.12e-4	0	0.74
P9C5	0.143339	1.86e-2	0.72	0.449977	159.2765	2.66e-2	0	0.75

Model Sample	Poly nomial N2						Yeoh			
	$C_{10}$	$C_{01}$	$C_{20}$	$C_{02}$	$C_{11}$	$R^2$	$C_{10}$	$C_{20}$	$C_{30}$	$R^2$
Control	1.51e-2	0.2639	5.24e-6	1.19e-2	-496e-4	0.997	5.21e-2	-8.24e-6	5.72e-10	0.91
P2N5	5.46221	-7.0002	2.31e-6	-1.35822	-2.12e-4	0.996	8.67e-2	-1.50e-5	1.16e-9	0.89
P4C5	9.36851	-12.1404	1.01e-5	-2.3211	-7.84e-4	0.997	4.68e-2	1.81e-5	-3.49e-9	0.79
P6C5	8.17446	-10.0781	5.85e-5	-1.9598	-3.86e-3	0.996	0.120727	2.71e-5	-9.31e-9	0.75
P9C5	8.37623	-9.4917	4.81e-5	-2.02749	-3.08e-3	0.993	0.21846	-2.65e-5	1.15e-9	0.74

که خواص مواد حساس به تغییرات در شرایط تهیه نانوکامپوزیت، مثل محتوای پلاستیسیسته شدن، نوع پرکننده، مقدار پرکننده و نوع مورفولوژی پراکنش نانوپرکننده در ماتریس پلیمری هستند، ضرورت تحقیقات جدید برای تکامل مدل‌های جدید برای بیان رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت های پلیمری بیشتر و بیشتر واضح است.

### 5- نتیجه گیری

در این مطالعه اثر مقدار نانوهیبریدی نانورس/نانوپرلیت بر روی خواص نانوکامپوزیتی پلی اتیلن با دانسیته پایین مورد مطالعه قرار گرفت. طبق نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گیری های زیر را از این تحقیق بدست آورد:

- نتایج مورفولوژیکی حاصل نشان‌دهنده پخش مناسب نانوهیبریدی و برهمکنش بسیار بالای بین نانوذرات و ماتریس پلیمری است که با افزایش میزان نانو این برهم‌کنش‌ها بیشتر می‌شوند.

- با افزودن نانوهیبریدی نانورس/نانوپرلیت دمای ذوب و دمای بلورینگی پلی اتیلن افزایش می‌یابد که می‌توان این را به دشوارتر کردن حرکت زنجیرهای پلیمری در حضور ذرات نانویی به علت برهم‌کنش بالای پلیمر و نانو ذرات مربوط دانست.

- در مقایسه به پلی اتیلن خالص، مدول یانگ و مقاومت کششی نانوکامپوزیت‌های هیبریدی پلی‌اتیلنی با افزودن میزان نانوهیبریدی افزایش قابل توجهی می‌یابد.

- میزان نانوهیبریدی روی میزان تطابق داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل‌های ابرکشسان تاثیر گذار است.

- با مقایسه داده های تجربی با مدل های تئوری مشاهده می‌شود که در بین مدل‌های ابرکشسان مطالعه شده بهترین تطابق با داده های تجربی در تمام

این مشاهدات به این دلیل است که مدل آردا-بویس به دلیل نداشتن نوردای دوم تانسور تنها قابلیت پیش‌بینی صحیح را در بازه‌های کرنشی بسیار پایین دارد و همچنین کارایی مدل واندروالس نیز تنها به تغییر فرم‌های پایین‌تر از کشش قفل‌شده محدود شده است [22]. مدل په اوه و مونی ریولین نیز پیش‌بینی خوبی از رفتار تنش-کرنش نمونه‌ها نشان نمی‌دهند.

با افزایش میزان نانوماده هیبریدی این انحراف از داده های تجربی حتی در کرنش های پایین هم بیشتر می‌شود. در میزان بالایی از نانوپرکننده که برهم کنش بالایی بین نانوهیبریدی و زنجیر پلیمری ایجاد می‌شود، در نتیجه تغییرات جهت گیری مولکولی ممکن است به گونه ای باشد که با فرض اساسی این مدل منطبق نباشد، بنابراین ناسازگاری بین داده های تجربی و پیش بینی های مدل مشاهده می‌شود. دلیل موفقیت چند جمله ای درجه دوم به وجود نوردای مرتبه بالاتر مکانیک پیوسته مربوط می‌شود. برای بدست آوردن دقت بالاتر در مدلسازی توسط مدل چندجمله ای هر چقدر مرتبه آن را بالاتر ببریم می‌توانیم در بازه‌ی بزرگ‌تری از کرنش از مدل استفاده کنیم. دقت این مدل در کرنش های پایین با افزودن مقدار نانوهیبریدی بالاتر می‌رود، اما در کرنش های بسیار بالا هنوز مقدار انحراف از داده های تجربی بالاست. بنابراین، با توجه به نتایج فوق، می‌توان نتیجه گرفت که مدل آگدن تنها مدلی است که در همه نمونه های نانوکامپوزیت هیبریدی می‌تواند رفتار تنش و کرنش نمونه های نانوکامپوزیت را در تمام بازه‌ی کرنش با درجه بالایی از دقت پیش‌بینی کنند. میکروساختارهای حاصل از پراکنش نانوپرکننده در ماتریس پلیمری دینامیک حرکت های ماکرومولکولی آمیزه های پلیمری را تغییر می‌دهد [33]. در نتیجه، از آنجا

[14] Esmizadeh, E., Naderi, G., Yousefi, A.A., and Milone, C., "Thermal and Morphological Study of Epoxy Matrix with Chemical and Physical Hybrid of Nanoclay/Carbon Nanotube". JOM, Vol 68, No 1: pp. 362-373. 2016.

[15] Esmizadeh, E., Naderi, G., and Paran, S.M.R., "Preparation and characterization of hybrid nanocomposites based on NBR/Nanoclay/Carbon black". Polymer Composites, Vol 38, No S1: pp. E181-E188. 2017.

[16] Hotta, S. and Paul, D.R., "Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays". Polymer, Vol 45, No 22: pp. 7639-7654. 2004.

[17] Ghoreishy, M.H.R., "Simulating Mechanical Behavior of a Tread Rubber Compound by a Hyperelastic/Hysteresis Model". In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol 24, No 5: pp. 369-377. 2013.

[18] Rafei, M.H.R.G.G.N.M., "A Theoretical and Experimental Investigation of Mechanical Behavior of Steel-Rubber Long Fiber Composites Using Finite Element Method and Analytical Models". In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol 29, No 2: pp. 139-155. 2016.

[19] Ghasemi, I., Karrabi, M., and Ghoreishy, M.H.R., "Investigation into stress-strain behaviour of organoclay SBR composite using different constitutive models". Plastics, rubber and composites, Vol 37, No 7: pp. 305-310. 2008.

[20] Austrell, P.E. and Kari, L. A Constitutive Model for the fatigue life prediction of rubber. in Constitutive Models for Rubber IV: Proceedings of the Fourth European Conference on Constitutive Models for Rubber, ECCMR 2005, Stockholm, Sweden, 27-29 June 2005. 2005. Taylor & Francis.

[21] Dorfmann, A. and Muhr, A. Material law selection in the finite element simulation of rubber-like materials and its practical application in the industrial design process. in Constitutive Models for Rubber: Proceedings of the First European Conference on Constitutive Models for Rubber, Vienna, Austria, 9-10 September 1999. 1999. Balkema.

[22] Ali, A., Hosseini, M., and Sahari, B.B., "A review and comparison on some rubber elasticity models". Journal of Scientific & Industrial Research, Vol 69, No 7: pp. 495-500. 2010.

[23] Duncan, B.C., Crocker, L.E., and Urquhart, J.M., Evaluation of hyperelastic Finite Element models for flexible adhesive joints. 2000: National Physical Laboratory.

[24] Korochkina, T.V., Claypole, T.C., and Gethin, D.T. Choosing constitutive models for elastomers used in printing processes. in Constitutive Models for Rubber IV: Proceedings of the Fourth European Conference on Constitutive Models for Rubber, ECCMR 2005, Stockholm, Sweden, 27-29 June 2005

[25] Ghosh, P., Saha, A., and Mukhopadhyay, R. Prediction of tyre rolling resistance using FEA. in Constitutive Models for Rubber III: Proceedings of the Third European Conference on Constitutive Models for Rubber, London, UK, 15-17 September 2003. 2003. Balkema.

[26] Peng-Cheng, M., Ming-Yang, L., Hao, Z., Sheng-Qi, W., Rui, W., Kai, W., Yiu-Kei, W., Ben-Zhong, T., Soon-Hyung, H., and Kyung-Wook, P., "Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black". ACS applied materials & interfaces, Vol 1, No 5: pp. 1090-1096. 2009.

[27] Esmizadeh, E., Naderi, G., and Barmar, M., "Effect of organoclay on properties and mechanical behavior of Fluorosilicone rubber". Fibers and Polymers, Vol 15, No 11: pp. 2376-2385. 2014.

[28] Khonakdar, M.M.-T.S.H.J.H.A., "A Comparative Study on the Influence of Nanoalumina and Carbon Nanotubes on Thermal Stability, Adhesion Strength and Morphology of Epoxy Adhesives". In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol 27, No 6: pp. 369-361. 2015.

[29] Jafari, S.H., Kalati-Vahid, A., Khonakdar, H.A., Asadinezhad, A., Wagenknecht, U., and Jehnichen, D., "Crystallization and melting behavior of nanoclay-containing polypropylene/poly(trimethylene terephthalate) blends". eXPRESS Polymer Letters, Vol 6, No 2. 2012.

[30] Vahidifar, A., Khorasani, S., Park, C.B., Khonakdar, H.A., Reuter, U., Naguib, H.E., and Esmizadeh, E., "Towards the development of uniform closed cell nanocomposite foams using

بازه کرنش برای تمامی نمونه ها با استفاده از مدل آگدن بدست می آید. دلیل موفقیت این مدل در پیش بینی رفتار نانو کامپوزیت های مطالعه شده، وجود ناوردای مرتبه بالاتر مکانیک پیوسته می باشد.

- در بین مدل های مطالعه شده مدل های آرودا - بویس و واندروالس به اوه و مونی ریولین نیز پیش بینی خوبی از رفتار تنش- کرنش نمونه های نانو کامپوزیت هیبریدی پلی اتیلن/نانورس/نانوپرلیت نشان نمی دهند. با افزایش میزان نانوماده هیبریدی این انحراف از داده های تجربی حتی در کرنش های پایین هم بیشتر می شود. این مشاهدات به این دلیل است که مدل های ذکر شده به دلیل نداشتن ناوردای دوم تانسور تنها قابلیت پیش بینی صحیح را در بازه های کرنشی بسیار پایین دارد.

## 6- مراجع

[1] 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, In press. 2018.

[2] Esmaili, P., Azdast, T., Doniavi, A., Hasanzadeh, R., Mamaghan, S., and Lee, R.E., "Experimental investigation of mechanical properties of injected polymeric nanocomposites containing multi-walled carbon nanotubes according to design of experiments". In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol 2, No 3: pp. 67-74. 2015.

[3] Avazverdi, E., Vandalvand, M., and Shakeri, A., "The Mechanical Properties of Recycled Polyethylene-Polyethylene Terephthalate Composites". In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol 27, No 6: pp. 389-381. 2015.

[4] Habibi, S. and Elhami, M., "A Study on morphology of Poly(vinyl alcohol)- organoclay nanocomposite nanofibers". In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, In press. 2018.

[5] Sahraeian, R., Esmizadeh, E., Esfandeh, M., Naderi, G., and Dubios, C., "Hybrid Effect of Nanoperlite and Nanoclay on Mechanical and Rheological Properties of Low-Density Polyethylene". Journal of Polymer & Composites, Vol 6, No 1. 2018.

[6] Sahraeian, R., Hashemi, S.A., Esfandeh, M., and Ghasemi, I., "Preparation of nanocomposites based on LDPE/Perlite: mechanical and morphological studies". Polymers & Polymer Composites, Vol 20, No 7: pp. 639. 2012.

[7] Irani, A.E.S., "Multiscale modeling of fracture in polymer nanocomposite reinforced by intact and functionalized CNTs". In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol 4, No 1: pp. 35-46. 2017.

[8] Sahebani, S., Zebarjad, S.M., and Sajjadi, S.A., "The Effect of Temperature and Nano-sized Calcium Carbonate on Tensile Properties of Medium Density Polyethylene". In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol 21, No 2: pp. 133-140. 2008.

[9] Rashmi, D., Tambe, S.P., Singh, S.K., Raja, V.S., and Kumar, D., "Thermally sprayable grafted LDPE/nanoclay composite coating for corrosion protection". Surface and Coatings Technology, Vol 205, No 23-24: pp. 5470-5477. 2011.

[10] Esmizadeh, E., Naderi, G., Ghoreishy, M.H.R., and Bakhshandeh, G.R., "Effect of Mixing Conditions on Mechanical and Physical Properties of Nanocomposites Based on NBR/PVC/Nanoclay". In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol 23, No 4: pp. 293-304. 2010.

[11] Karimpoor, M.H., "Applied Environmental Geology". Javid Publications of Iran, Vol, No: pp. 404. 1988.

[12] Sahraeian, R. and Esfandeh, M., "Mechanical and morphological properties of LDPE/perlite nanocomposite films". Polymer Bulletin, Vol 74, No 4: pp. 1327-1341. 2017.

[13] Sahraeian, R., Esfandeh, M., and Hashemi, S.A., "Rheological, Thermal and Dynamic Mechanical Studies of the LDPE/Perlite Nanocomposites". Polymers & Polymer Composites, Vol 21, No 4: pp. 243. 2013.

- natural rubber containing pristine and organo-modified nanoclays*". RSC Advances, Vol 6, No 59: pp. 53981-53990. 2016.
- [31] Esmizadeh, E., Naderi, G., Ghoreishy, M.H.R., and Bakhshandeh, G.R., "Chemical and physical properties of self-crosslinked poly (vinyl chloride)/nitrile rubber nanocomposites prepared by melt-mixing process". Journal of Polymer Engineering, Vol 31, No 2-3: pp. 83-92. 2011.
- [32] Hashemi, S.A., Arabi, H., Ahmadi, S., Sahraeian, R., and Khatibi, M.A., "The influence of dimethyl hydrogen siloxane on polypropylene-straw fibres interface". Vol, No. 2006.
- [33] Boyce, M.C. and Arruda, E.M., "Constitutive models of rubber elasticity: a review". Rubber chemistry and technology, Vol 73, No 3: pp. 504-523. 2000.