

بررسی خواص کششی نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌پروپیلن / نانو صفحات گرافن / نانو رس با استفاده از روش رویه پاسخ

غلامحسن پایگانه^۱

دانشیار

اسماعیل قاسمی^۲

استاد

اعظم کاظم نژاد^۳

کارشناس ارشد

در این تحقیق با استفاده از روش طراحی آزمایش، تأثیر مجموع درصد وزنی نانو ذرات گرافن و نانورس و نسبت وزنی آنها و درصد وزنی سازگارکننده PP-g-MA بر خواص کششی نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن / گرافن / نانورس / PP-g-MA مورد بررسی قرار گرفت. طراحی آزمایش و تحلیل داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از نرم‌افزار Minitab 16 و روش طراحی رویه پاسخ انجام شد. ساخت نانوکامپوزیت‌ها، بر اساس روش اختلاط مذاب انجام گرفت. تمامی ترکیب‌ها و حالت‌های خالص مواد در یک اکسترودر دوپیچه همسوگرد مخلوط شدند و سپس به کمک دستگاه قالب‌ریزی تزریقی به صورت نمونه‌های آزمون کشش استاندارد درآمدند. خواص کششی تمام نمونه‌ها از جمله استحکام کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول در نقطه شکست به صورت تجربی مورد مطالعه قرار گرفت. مدل‌های آماری ارائه شده توسط روش رویه پاسخ تطابق خوبی با یافته‌های آزمایشگاهی داشتند. تحلیل‌های آماری نشان دادند که با افزایش درصد نانوذرات، استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست نانوکامپوزیت‌ها کاهش می‌یابد. همچنین افزایش درصد نانوذرات بدون حضور سازگارکننده باعث افزایش در سفتی نانوکامپوزیت‌ها می‌شود، اما با افزایش میزان سازگارکننده، مدول کاهش می‌یابد. ریخت‌شناسی ترکیب‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. ریزنگارها نشان دادند که پراکندگی ذرات در درصد‌های پایین‌تر بهتر است.

واژه‌های راهنما: خواص کششی - نانوکامپوزیت‌ها - پلی‌پروپیلن - گرافن - نانو رس - روش رویه پاسخ

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر تحقیقات صورت گرفته نشان داده است که هرچه اندازه فاز تقویت‌کننده کوچکتر گردد، به دلیل افزایش سطح مشترک بین زمینه و تقویت‌کننده و همچنین کوچک شدن مراکز تمرکز تنش، خواص مکانیکی و کارایی کامپوزیت افزایش می‌یابد [۱].

^۱ نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی g.payganeh@srttu.edu

^۲ استاد، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران i.ghasemi@ippi.ac.ir

^۳ کارشناس ارشد، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی kazemnejada@gmail.com

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۴/۲۲، تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۵/۲۴

این امر نشان داده شده است که خواص مواد به صورت شگفت‌آوری در زمانی که اندازه یک ذره در حد بین ۱ nm تا ۱۰۰ nm باشد، می‌تواند تغییر نماید. نانوکامپوزیت‌ها دسته‌ای از مواد هستند که حداقل یکی از ابعاد فاز تقویت‌کننده آنها کمتر از ۱۰۰ nm نانومتر باشد [۲].

یکی از مزایای نانو پرکننده‌ها به عنوان مواد افزودنی پلیمرها در مقایسه با مواد افزودنی سنتی در مقیاس میکرو (مانند شیشه و الیاف کربن)، مقادیر بسیار کم بارگذاری (کمتر از ۵ درصد وزنی) است [۳-۶]. از نکات کلیدی در طراحی نانوکامپوزیت‌های پلیمری و رفتار مکانیکی آنها می‌توان به مقدار، اندازه، شکل و خاصیت نانو پرکننده‌ها، فصل مشترک بین نانو پرکننده‌ها و زمینه، میزان پراکندگی ذرات در زمینه و کلوخه شدن، نوع و میزان سازگارکننده اشاره کرد [۷-۸]. پلی‌پروپیلن به دلیل خواص ذاتی خود از قبیل دمای ذوب بالا، چگالی کم و مقاومت شیمیایی بالا، در محدوده گسترده‌ای از کاربردها استفاده می‌شود. اختلاط آسان مقدارهای بالای پرکننده‌ها و عوامل تقویت‌کننده، و توانایی تولید ترکیب‌های با پلیمرهای دیگر، پلی‌پروپیلن را تطبیق‌پذیر کرده است [۹]. سیلیکات‌های لایه‌ای ضخامت حدود یک نانومتر دارند و طول آنها متغیر است و به چند میکرون هم می‌رسد. بنابراین نسبت ابعاد^۱ (نسبت طول به ضخامت) آن بسیار بالا و بیش از هزار است [۱۰]. خاک رس طبیعتاً آب‌دوست است و به همین دلیل اغلب به صورت شیمیایی اصلاح می‌شود تا میل ترکیبی آن با پلیمرهای آب‌گریز (نظیر پلی‌پروپیلن) بهبود یابد. این اصلاح اجازه می‌دهد خاک رس در زمینه پلیمری لایه لایه و یا ورقه‌ای شود که در نتیجه به توسعه نانوکامپوزیت‌ها منجر می‌شود. انواع مختلفی از خاک رس‌های آلی^۲ تجاری شده در حال حاضر در دسترس هستند [۱۱].

گرافن یک تک‌لایه از اتم‌های کربن است که به طور متراکم در یک شبکه بلوری لانه‌زنبوری مرتب شده‌اند و ضخامت آن به اندازه یک اتم است. ترکیب گرافن می‌تواند خواص الکتریکی، فیزیکی، مکانیکی و عبورپذیری^۳ کامپوزیت را در بارگذاری‌های بسیار کم، به طور چشمگیری افزایش دهد. عوامل زیادی از جمله نوع گرافن مورد استفاده و خواص ذاتی آن، نحوه پراکندگی گرافن در زمینه پلیمری و برهم‌کنش سطحی آن، مقدار چروک‌خوردگی در گرافن، و ساختار شبکه‌ای آن در زمینه می‌تواند خواص نهایی و برنامه‌های کاربردی گرافن را تحت تأثیر قرار دهد [۷].

مارتین گالگو^۴ و همکاران [۱۲]، خواص مکانیکی و الکتریکی نانوکامپوزیت‌های زمینه اپوکسی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی و نانوکامپوزیت‌های زمینه اپوکسی تقویت‌شده با صفحات گرافن را با یکدیگر مقایسه کردند. آنها گزارش دادند که عملکرد مکانیکی نانوکامپوزیت‌های گرافنی با افزایش ۵۰ درصد در مدول یانگ و ۱۵ درصد در استحکام، بهتر بود. یوان^۵ و همکاران [۱۳]، یک روش جدید برای عامل‌دار کردن اکسید گرافن^۶ ارائه کردند و سپس نانوکامپوزیت‌های آن را با زمینه پلی‌پروپیلن، با استفاده از روش اختلاط مذاب تهیه و به بررسی خواص مکانیکی آنها پرداختند. آنها بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها را تأیید کردند.

¹Aspect Ratio

²Organo-clay

³Barrier

⁴Martin-Gallego

⁵Yuan

⁶GO

فروغ فرد و همکاران [۱۴]، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/خاک رس و پلی‌اتیلن/خاک رس را مقایسه کردند. آنها دریافتند که افزودن نانوذرات خاک رس به هر دو زمینه پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن باعث بهبود استحکام کششی، استحکام تسلیم و مدول یانگ ترکیب‌های حاصل نسبت به پلیمر خالص شد. چافیدز^۱ و همکاران [۱۵]، اثر افزودن نانورس با غلظت‌های مختلف (۵،۳ و ۱۰ درصد وزنی) بر خواص مکانیکی، حرارتی و ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/نانورس را بررسی کردند. نتایج آزمایش کشش، نشان داد که اضافه کردن نانورس موجب افزایش قابل توجهی در خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها می‌شود. مدول کششی و تنش تسلیم نیز با الحاق نانورس به زمینه افزایش یافت.

به منظور بررسی تأثیر عوامل مختلف بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها می‌توان از روش طراحی آزمایش بهره گرفت. این که یک عامل چند بار، چگونه و از چه مقدار به چه مقداری تغییر یابد تا نتیجه مطلوب جهت تعیین عوامل مؤثر به دست آید، موضوع بحث طراحی آزمایش است. بسته به نوع فرآیند، تعداد سطوح و نوع پارامترهای متغیر ورودی، طرح مناسب جهت انجام آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۶].

قاسمی و همکاران [۱۷]، تأثیر شرایط تولید و مقدار نانورس بر خواص نانوکامپوزیت‌های استایرن-بوتادین/نانورس را با روش رویه پاسخ بررسی کردند. آنها با استفاده از معادلات به دست آمده به بهینه سازی مقدار پرکننده و عوامل تولید برای فرآوری نانوکامپوزیت‌هایی با خواص بهینه پرداختند.

هدف از این تحقیق بررسی تأثیر درصد وزنی نانوذرات گرافن و نانورس و نسبت وزنی آنها و درصد وزنی سازگارکننده PP-g-MA بر خواص کششی نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/گرافن/نانورس/PP-g-MA است. به منظور تحلیل نتایج آزمایشگاهی از طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ استفاده شده است. خواص کششی مورد نظر که به عنوان پاسخ در نظر گرفته شدند عبارتند از استحکام کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول در نقطه شکست.

۲- تجربی

۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق از کوپلیمر پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک با نام تجاری توپیلن^۲ و نوع J۷۴۰ محصول شرکت هیوسانگ^۳ کره، با نرخ جریان مذاب ۲۵ g/۱۰ min استفاده شد. همچنین در این تحقیق از نانوذرات گرافن با نام تجاری ایکس جی ان پی^۴ نوع C تولید شرکت ایکس جی ساینس^۵ کشور آمریکا استفاده شد. طبق اعلام شرکت تولید کننده، قطر صفحات کمتر از ۲ میکرون و ضخامت متوسط آنها چند نانو متر است. نانو خاک رس استفاده شده در این تحقیق از نوع مونت موریلونیت اصلاح شده و با نام تجاری کلوزیت A^۶، محصول

^۱Chafidz

^۲Topilene

^۳Hyosung

^۴xGnP

^۵XG Sciences

^۶Cloisite 15A

شرکت سوترن کلی^۱ کشور آمریکا است. PP-g-MA مورد استفاده در این تحقیق، با نرخ جریان مذاب ۶۴g/۱۰min و نام تجاری پریکس^۲ ۲۰۰۷۰ از شرکت سلوی^۳ کشور بلژیک خریداری شد.

۲-۲- آزمون‌ها و روش‌ها

برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها از دستگاه اکسترودر دوپیچه همسوگرد، ساخت شرکت برابندر^۴ کشور آلمان با مشخصات فنی $L=800\text{ mm}$ و $D=20\text{ mm}$ و $L/D=40$ استفاده شد. توزیع دمایی اکسترودر (شامل شش منطقه حرارتی) با توجه به دمای ذوب پلی‌پروپیلن، به ترتیب از قسمت ورود مواد ۱۶۰-۱۶۵-۱۷۰-۱۷۵-۱۸۰-۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت حرکت پیچه‌ها ۶۰ دور در دقیقه تنظیم گردید. جهت تهیه نمونه‌های آزمون‌های مختلف، از دستگاه تزریق ۱۲۵ گرمی ساخت شرکت ایمن ماشین کشور ایران، استفاده شد. توزیع دمایی این دستگاه در حین قالب‌ریزی ۱۶۰-۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت بارگیری ۴۵ دور در دقیقه، فشار تزریق ۹۰ بار و زمان سرمایش ۶۵ ثانیه تنظیم شد.

نمونه‌های آزمون کشش مطابق با استاندارد ASTM D638 Type I، با ابعاد $3/2\text{ mm} \times 19\text{ mm} \times 165\text{ mm}$ تهیه گردیدند. دستگاه مورد استفاده برای انجام آزمون کشش، دستگاه زوئیک^۵ ساخت کشور آلمان بود. سرعت حرکت فک متحرک، ۵ mm/min تنظیم شد. جهت بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت تسکن^۶ کشور چک با ولتاژ کاری ۲۰KV استفاده شد. نمونه‌ها قبل از قرار گرفتن در میکروسکوپ، به مدت ۳-۴ دقیقه در نیتروژن مایع قرار داده شده و سپس شکسته شدند. به منظور جلوگیری از تجمع الکترونی و افزایش هدایت الکترونی و برای جلوگیری از پالس‌های زائد، سطح شکست نمونه‌ها توسط طلا به ضخامت حدود ۱۵ نانومتر روکش‌دهی شد. برای روکش‌دهی سطح شکست نمونه‌ها، از دستگاه ساخت شرکت امیتچ^۷ کشور انگلستان در محیط گازی آرگون به مدت ۴ دقیقه استفاده شد.

پلی‌پروپیلن، نانورس، پلی‌پروپیلن پیوند داده شده با انیدرید مالئیک و گرافن بلافاصله پس از تهیه مورد استفاده قرار گرفتند. نانورس قبل از استفاده، در دستگاه خشک‌کن^۸ با درجه حرارت ۹۰°C به مدت ۴ ساعت خشک شد. درصد وزنی ترکیبات، با استفاده از روش طراحی آزمایش تعیین شد. تمام ترکیب‌های دوتایی و سه تایی و چهارتایی، با شرایط ساخت یکسان آماده شدند. مواد تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت‌ها در هر حالت بر اساس درصد وزنی ابتدا به صورت دستی مخلوط و سپس به روش اختلاط مذاب درون دستگاه اکسترودر، مخلوط شدند. سپس گرانول‌های تولید شده به مدت ۴ ساعت در دستگاه خشک‌کن با درجه حرارت ۸۰°C خشک شدند. گرانول‌های خشک شده به منظور انجام آزمون‌های مکانیکی، در دستگاه قالب‌ریزی تزریقی به شکل نمونه‌های استاندارد آزمون درآمدند.

¹Southern Clay

²Periex 20070

³Solvay

⁴Brabender

⁵Zwick

⁶Tescan

⁷Emitech

⁸Oven

دست کم پنج نمونه استاندارد آزمون کشش از دستگاه قالب‌ریزی تزریقی آماده شد. اطلاعات کششی ترکیب‌ها از نمودارهای تنش-کرنش استخراج گردید و برای هر حالت میانگین آنها لحاظ شد.

۲-۳- طراحی آزمایش

به منظور کاهش تعداد آزمایش‌ها و دستیابی به یک رابطه کمی بین خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها و متغیرهای ورودی و ایجاد قابلیت مدل‌سازی برای خواص مورد بررسی از طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ استفاده شده است. از این روش برای مدل‌سازی و تحلیل مسائلی که پاسخ مورد نظر تحت تأثیر چندین متغیر قرار می‌گیرد، استفاده می‌شود و پاسخ به صورت یک رویه یک پارچه ارائه می‌گردد [۱۸]. در این روش اغلب از یک چند جمله‌ای درجه اول یا دوم برای مدل کردن پاسخ استفاده می‌شود که مدل‌های مرتبه اول و دوم به ترتیب به صورت معادلات (۱) و (۲) می‌باشند.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon \quad (1)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

در روابط (۱) و (۲)، y پاسخ، $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ ضرایب رگرسیونی به ترتیب برای عرض از مبدأ و ضرایب خطی، درجه دوم و اثر متقابل بوده و X_i و X_j متغیرهای مستقل و ε مقدار ثابت هستند. برای برآورد کردن ضرایب β در تقریب چند جمله‌ای‌ها از روش کمترین مربعات استفاده می‌شود [۱۸-۱۹].

عامل‌ها یا متغیرهای طراحی انتخاب شده در این تحقیق و دامنه تغییرات آنها با توجه به اهداف تحقیق، در جدول (۱) نشان داده شده‌اند. تعداد این متغیرها ۳ عدد و محدوده‌ی تغییرات آنها بر اساس یافته‌های مقالات [۳-۲۰، ۹، ۶-۳] تعیین شده‌اند.

در این پژوهش از طرح باکس-بنکن^۱ در روش رویه پاسخ استفاده شده است. از مزیت‌های این طرح آن است که دوران‌پذیر می‌باشد. به این معنی که همه نقاط موجود در طراحی آزمایش دارای فاصله یکسانی از نقطه مرکزی می‌باشند و این موضوع باعث یکسان شدن واریانس خطا در همه نقاط می‌شود [۱۷-۱۸].

تعداد نقاط لازم برای آزمایش در طرح باکس-بنکن توسط رابطه (۳) محاسبه می‌شود.

جدول ۱- متغیرهای مستقل فرآیند و دامنه تغییرات آنها

متغیرهای مستقل	علامت اختصاری	حد پایین	حد بالا
درصد وزنی سازگارکننده PP-g-MA	%PP-MA	۰	۴
مجموع درصد وزنی نانوذرات (گرافن و نانورس)	%Nano	۱	۵
نسبت وزنی نانوذرات گرافن به نانورس	Ratio	۰	۱

^۱Box-Behnken

$$N = 2^k + 2k + m \quad (3)$$

در رابطه (۳)، N تعداد آزمایش‌های لازم، k تعداد متغیرها و m تعداد تکرار نقطه مرکزی می‌باشد. تکرار نقطه مرکزی به منظور کنترل تکرارپذیری نمونه‌ها است [۱۷]. اجراهای^۱ متعدد از شرایط آزمایشگاهی یکسان، اجرای جداگانه ای در نظر گرفته می‌شوند که به آن تکرار^۲ می‌گویند [۲۱]. تعداد ۱۵ حالت آزمایش توسط نرم‌افزار Minitab 16 و با تعداد نقاط مرکزی ۳، تعیین گردید. جهت کاهش خطای تهیه نانوکامپوزیت‌ها، از روش ترتیب تصادفی انجام آزمایشات استفاده گردید. این حالت‌ها در جدول (۲) منعکس شده است. در جدول (۲)، پلی‌پروپیلن، نانورس، گرافن و پلی‌پروپیلن پیوند داده شده با انیدرید مالئیک به ترتیب با علائم اختصاری PP، C، G و PP-MA نمایش داده شده‌اند. به منظور تعیین مناسب بودن مدل پیشنهاد شده به طور کلی در این پژوهش از سه روش تحلیل آماری استفاده شده است که به ترتیب زیر است:

- آنالیز واریانس
- نمودار باقیمانده‌ها
- کمیت‌های R-sq و R-sq(adj)

کمیت R-squared، میزان هماهنگی بین نتایج تجربی و نتایج محاسبه شده توسط مدل را نشان می‌دهد [۱۷].

جدول ۲- آزمایش‌های طراحی شده توسط نرم‌افزار Minitab 16 با روش رویه پاسخ و به شیوه باکس-بنکن و با تعداد نقاط مرکزی ۳

ردیف	علامت اختصاری ترکیب	%PP-MA	%Nano	Ratio
۱	93PP/1.5G/1.5C/4PP-MA	۴	۳	۱
۲	97PP/3C	۰	۳	۰
۳	99PP/0.33G/0.66C	۰	۱	۰/۵
۴	93PP/3C/4PP-MA	۴	۳	۰
۵	95PP/1.66G/3.33C	۰	۵	۰/۵
۶	93PP/2.5G/2.5C/2PP-MA	۲	۵	۱
۷	93PP/5C/2PP-MA	۲	۵	۰
۸	97PP/1.5G/1.5C	۰	۳	۱
۹	91PP/1.66G/3.33C/4PP-MA	۴	۵	۰/۵
۱۰	95PP/0.33G/0.66C/4PP-MA	۴	۱	۰/۵
۱۱	97PP/0.5G/0.5C/2PP-MA	۲	۱	۱
۱۲	95PP/1G/2C/2PP-MA	۲	۳	۰/۵
۱۳	97PP/1C/2PP-MA	۲	۱	۰
۱۴	95PP/1G/2C/2PP-MA	۲	۳	۰/۵
۱۵	95PP/1G/2C/2PP-MA	۲	۳	۰/۵

¹ Runs

² Replicate

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریخت شناسی

در شکل (۱) ریزنگارهای SEM گرفته شده از پلی پروپیلن خالص و نمونه 97PP/3C با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ و ۳۵۰۰۰ برابر نشان داده شده است.

همانطور که در ریزنگارها هم مشخص است، پلی پروپیلن خالص زمینه‌ای صاف و یکنواخت دارد در حالی که ریزنگارهای مربوط به نمونه پر شده با ۳ درصد وزنی نانورس شامل لکه‌های سفید رنگی هستند که مربوط به ذرات نانورس است. گزارش مشابهی توسط دیگر محققین ارائه شده است که این موضوع را تأیید می‌کند [۱۵]. همان‌طور که از اشکال مشخص است، اندازه ذرات پخش شده در زمینه در مقیاس نانو می‌باشد که اندازه‌ی بعضی از آن‌ها بر روی شکل مشخص شده است.

شکل (۲) ریزنگارهای SEM گرفته شده از نانوکامپوزیت‌های هیبریدی پلی پروپیلن پر شده با گرافن و نانورس با بزرگنمایی ۳۵۰۰۰ برابر را نشان می‌دهد. در این تصاویر شکل‌های "الف" تا "د" به ترتیب شامل این ترکیبات هستند:

الف: 97 PP/0.5 G/0.5 C/2 PP-MA

ب: 95 PP/1 G/2 C/2 PP-MA

ج: 97 PP/1.5 G/1.5 C

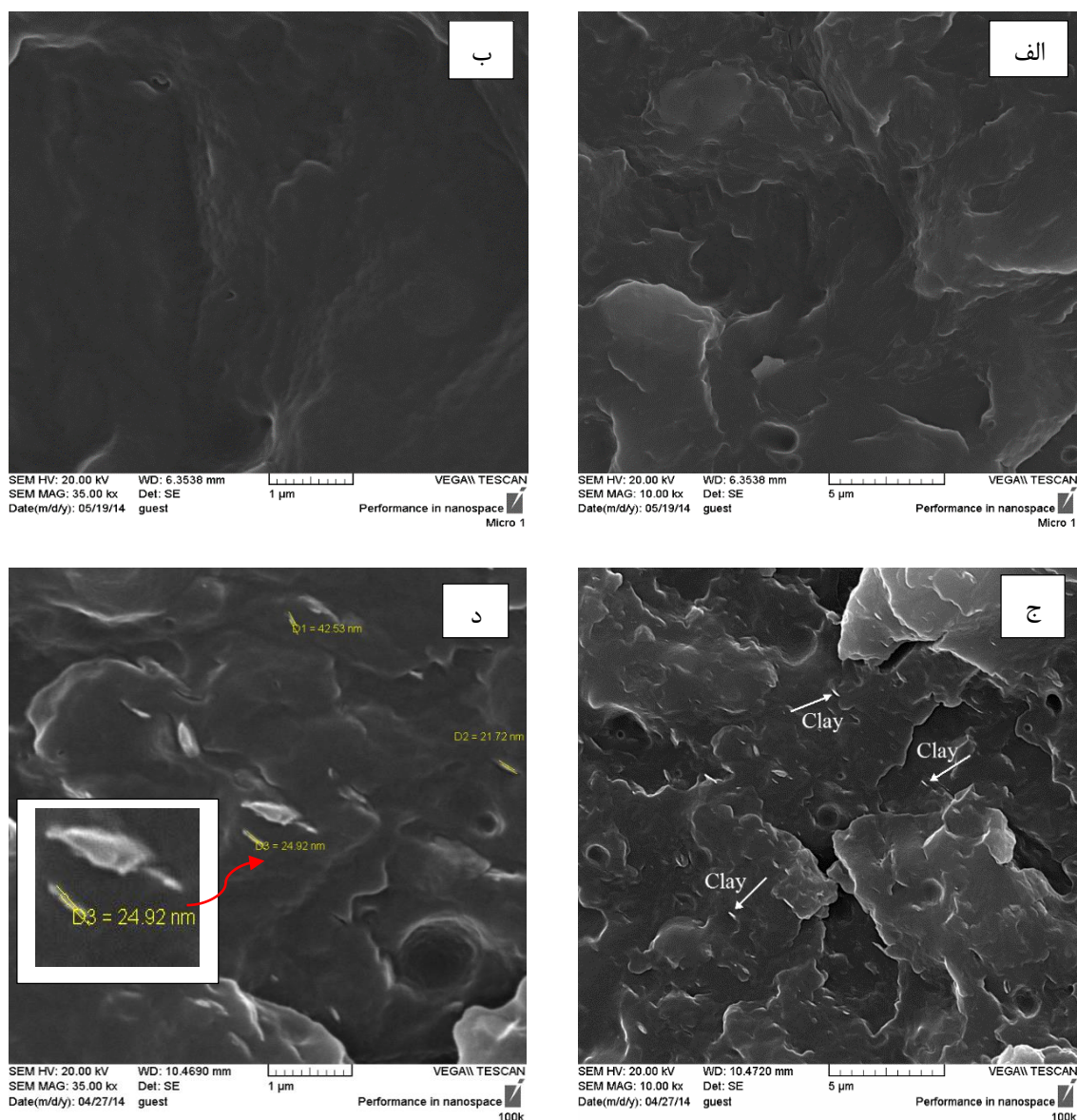
د: 93 PP/2.5 G/2.5 C/2 PP-MA

از ریزنگارهای نشان داده شده در شکل (۲) می‌توان برهم‌کنش سطحی ضعیف بین ذرات و زمینه را به وضوح دید.

با افزایش درصد گرافن، میزان کلوخه شدن افزایش یافته است که این امر به این دلیل است که در تراکم بالای ذرات، فاصله بین ذرات کم می‌شود و احتمال برهم‌کنش بین سطح ذرات و در نتیجه کلوخه شدن وجود دارد [۲۲]. این مسأله نشان می‌دهد که رسیدن به پراکنش یکنواخت ذرات در درصد‌های بالاتر مشکل است.

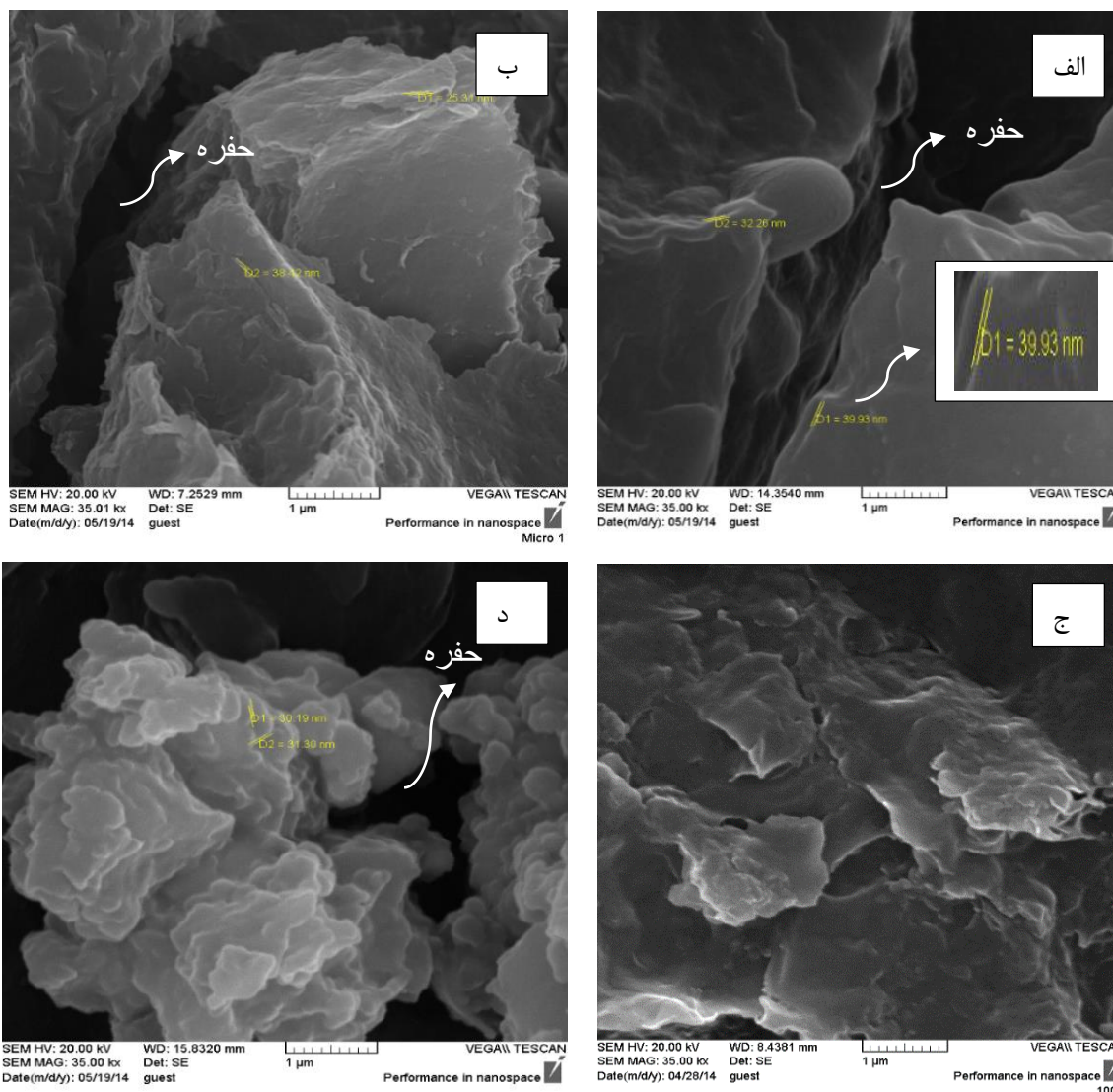
اندازه ذرات در درصد‌های پایین‌تر کوچکتر است و این به این معناست که پراکندگی ذرات در درصد‌های پایین‌تر بهتر است [۱۱].

ریزنگارهای شکل (۲) نشان می‌دهند که کلوخه‌ها در اندازه‌های کوچک و بزرگ دیده می‌شوند و به صورت غیر یکنواخت و تصادفی در زمینه توزیع شده‌اند. همچنین حفرات ریز قابل مشاهده در سطح شکست نمونه‌ها نشان از قابلیت گرافن در جوانه‌زنی حفرات ریز دارد [۲۳].

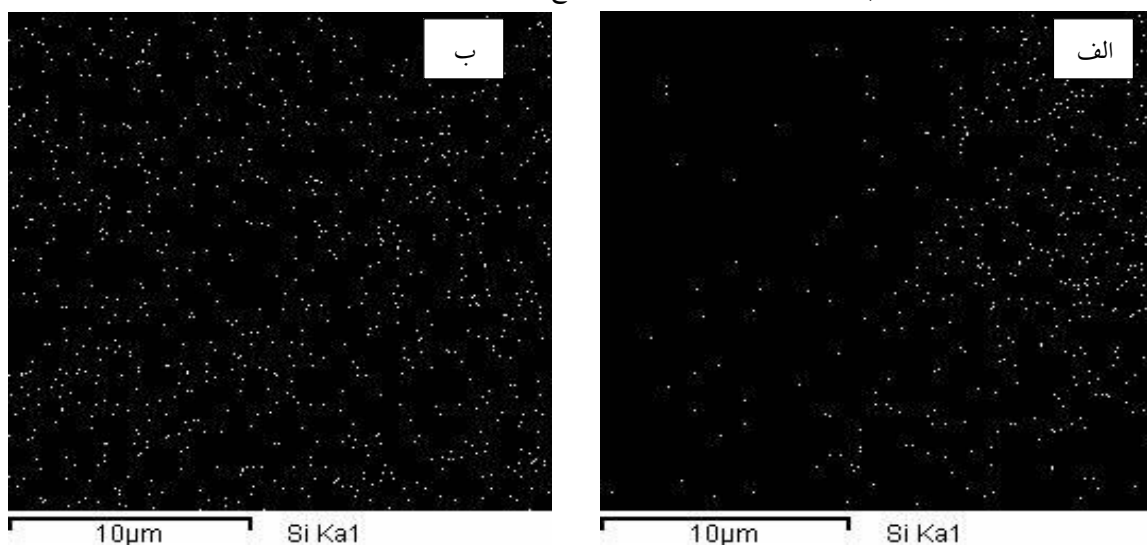


شکل ۱- ریزنگارهای SEM گرفته شده از پلی‌پروپیلن خالص و نمونه پر شده با ۳ درصد وزنی نانورس با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ و ۳۵۰۰۰ برابر. (الف) و (ب) پلی‌پروپیلن خالص. (ج) و (د) 97PP/3C.

در شکل (۳) ریزنگارهای SEM گرفته شده همراه با EDX مربوط به نمونه‌های پلی‌پروپیلن پر شده با گرافن و نانورس دیده می‌شود. شکل (۳-الف) نقشه پخش نانورس مربوط به ترکیب 95PP/1.66G/3.33C با ۱/۶۶ درصد وزنی گرافن و ۳/۳۳ درصد وزنی نانورس، بدون سازگارکننده PP-g-MA و شکل (۳-ب) نقشه پخش نانورس مربوط به ترکیب 91PP/1.66G/3.33C/4PP-MA با همان درصد وزنی از نانوذرات و ۴ درصد وزنی سازگارکننده PP-g-MA است. همانطور که در تصاویر نیز مشخص است حضور سازگارکننده بر پراکنش ذرات نانورس تأثیر مطلوبی دارد و تجمع نانوذرات در حضور سازگارکننده کاهش یافته است. نتایج تحقیقات گذشته نیز در اغلب موارد حضور مؤثر سازگارکننده را در ترکیبات گزارش کرده‌اند [۲۶-۲۴،۲۰].



شکل ۲- ریزنگارهای SEM گرفته شده از ترکیبات پلی پروپیلین پر شده با گرافن و نانورس با بزرگنمایی ۳۵۰۰۰ برابر: (الف) 97PP/0.5G/0.5C/2MAPP (ب) 95PP/1G/2C/2MAPP (ج) 97PP/1.5G/1.5C (د) 93PP/2.5G/2.5C/2MAPP



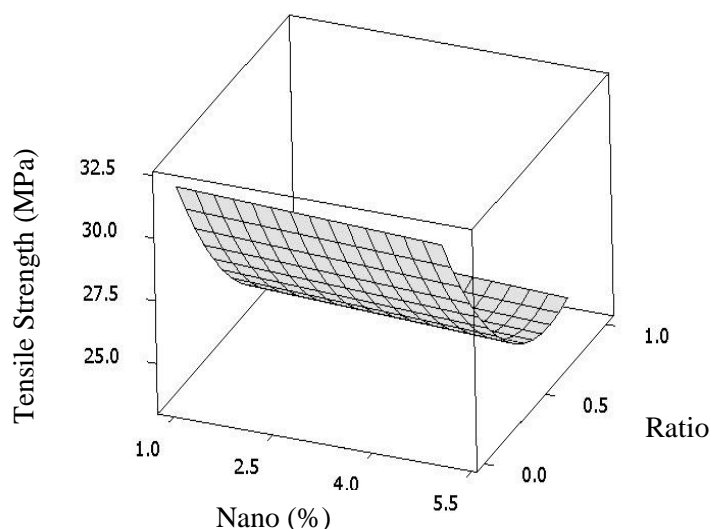
شکل ۳- ریزنگارهای SEM گرفته شده از ترکیبات پلی پروپیلین پر شده با گرافن و نانورس همراه با EDX: (الف) 95PP/1.66G/3.33C (ب) 91PP/1.66G/3.33C/4 PP-MA

۳-۲- تحلیل آماری استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از روش رویه پاسخ

در جدول (۳) بعضی از نتایج آماری و مدل پیشنهاد شده توسط نرم افزار برای هر یک از پاسخها ارائه شده است. با توجه به جدول (۳)، مقدار R-Sq مربوط به استحکام کششی نشان از هماهنگی حدود ۷۵٪ مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل با نتایج تجربی دارد که قابل قبول است. با دقت در معادله رگرسیون استحکام کششی، مشخص می‌شود که فقط دو عامل درصد وزنی نانوذرات و نسبت درصد وزنی آنها (نسبت درصد وزنی گرافن به درصد وزنی نانورس)، در استحکام کششی مؤثر است. به همین دلیل رویه به دست آمده، در تمام سطوح عامل سوم (درصد وزنی PP-g-MA) یکسان است. رویه مربوط به استحکام کششی در شکل (۴) آورده شده است.

جدول ۳- بعضی از نتایج آماری و مدل پیشنهاد شده توسط نرم افزار برای هر یک از پاسخها

معادله رگرسیون	R-sq _(adj) (%)	R-sq (%)	پاسخ
31.9376 – 0.0990 (% Nano) – 18.8557 (Ratio) + 11.1771 (Ratio × Ratio)	۶۷/۹۲	۷۴/۷۹	استحکام کششی
0.4732 + 0.0146 (%PP – MA) + 0.0058 (%Nano) – 0.0778 (Ratio) + 0.0876 (Ratio × Ratio) – 0.0058 (%PP – MA × %Nano) + 0.0145 (%PP – MA × Ratio)	۸۲/۱۹	۸۹/۸۲	مدول یانگ
64.2275 – 7.6367 (%PP – MA) – 5.6893 (%Nano) – 30.1346 (Ratio) + 0.9940 (%PP – MA × %PP – MA) + 13.9346 (Ratio × Ratio) + 4.6425 (%PP – MA × Ratio)	۹۳/۷۵	۹۶/۴۳	ازدیاد طول در نقطه شکست



شکل ۴- رویه پاسخ استحکام کششی، مقدار ثابت: درصد وزنی PP-g-MA

همانطور که در شکل (۴) مشخص است، با افزایش درصد نانوذرات استحکام کششی نانوکامپوزیت به طور جزئی کاهش می‌یابد. این امر برخلاف نتایج گزارش شده توسط تعداد زیادی از محققینی است که در زمینه نانوکامپوزیت‌های دوتایی پلی‌پروپیلن/خاک رس و یا نانوکامپوزیت‌های دوتایی پلی‌پروپیلن/گرافن کار کرده‌اند [۱۴-۲۷، ۲۸]، هرچند تعداد کمی از مقالات چاپ شده نیز این روند را تأیید می‌کنند [۲۴، ۲۶].

شاید بتوان دلیل کاهش استحکام کششی را به توزیع نامناسب ذرات در زمینه پلی‌پروپیلن و برهم‌کنش ضعیف بین ذرات و زمینه نسبت داد [۲۹، ۲۷، ۱۵]. در ترکیب‌های با درصد کمتر به دلیل این‌که جدایش ذرات از زمینه کمتر است استحکام کششی بیشتر است و با افزایش درصد نانوذرات، احتمال تشکیل کلوخه‌ها افزایش یافته و منجر به کاهش استحکام کششی می‌شود. این امر به دلیل وجود نیروهای واندروالسی ذاتی بین نانوذرات است که به سادگی سبب کلوخه شدن و جدایش بیشتر ذرات از زمینه می‌شود. همچنین افزایش کلوخه شدن باعث ایجاد نقاطی با تمرکز تنش بالا شده و منجر به ضعف ماده و خرابی زودتر در اثر کشش و کاهش استحکام می‌شود [۲۹، ۲۳، ۹، ۷].

قرار دادن پرکننده‌ها در یک زمینه پلیمری منجر به یک سیستم ناهمگن می‌شود. تحت تأثیر بار خارجی این ناهمگنی‌ها تمرکز تنش تولید می‌کنند. افزودن ذرات پرکننده در واقع ماهیت ماده را از یک جامد کاملاً چگال به یک ماده با حفره‌های شبه منظم پر شده تبدیل می‌کند. مکانیزم شکست به این صورت گزارش شده است که به دلیل تمرکز تنش، نانوذرات از زمینه پلی‌پروپیلن جدا می‌شوند و این جدایش باعث تغییر شکل پلاستیک پیوندها می‌شود و هنگامی که تغییر شکل ادامه می‌یابد، یک ترک ریز از طریق آمیختگی حفره‌های مجاور به دلیل شکست تعداد زیادی از پیوندها تشکیل می‌شود و در انتها ریزترک‌ها به یک ترک بزرگ تبدیل می‌شوند و خرابی در ماده اتفاق می‌افتد [۳۰].

نکته مهم دیگر در شکل (۴) این است که در درصدهای وزنی ثابت نانوذرات، با افزایش نسبت گرافن به خاک رس، استحکام کششی ابتدا کاهش و سپس رو به افزایش می‌نهد. به عبارت دیگر با افزایش میزان گرافن و جایگزینی آن با صفحات خاک رس در ترکیبات در درصدهای وزنی ثابت نانوذرات، استحکام کششی در ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. این امر را می‌توان به این‌گونه توضیح داد که استحکام کششی در تعادل بین اثر دو عامل متضاد قرار گرفته است، اثر منفی مربوط به حضور صفحات خاک رس است که تعامل خوبی با زمینه ندارند و اثر مثبت مربوط به حضور صفحات گرافن است.

صفحات گرافن به علت داشتن نسبت منظر بسیار بالاتر، با افزایش سطح مشترک بین زمینه و تقویت‌کننده و همچنین کوچک شدن مراکز تمرکز تنش موجب اصلاح خواص زمینه در اطراف صفحات تقویت‌کننده می‌شود [۳۱، ۲۸]. به نظر می‌رسد با افزایش مقدار گرافن، اثر منفی نانوذرات خاک رس کاهش می‌یابد. از آنجا که درصد وزنی PP-g-MA در معادله رگرسیون مدل ارائه شده توسط نرم‌افزار حضور ندارد، بدیهی است که این عامل هیچ تأثیری در استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها ندارد.

۳-۳- تحلیل آماری مدول یانگ نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از روش روبه پاسخ

با توجه به جدول (۳)، مقدار R-Sq نشان از هماهنگی حدود ۹۰٪ مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل با نتایج تجربی دارد که بسیار مطلوب است. از معادله رگرسیون به دست آمده نیز مشخص می‌شود که عوامل خطی،

توان دوم و اثر متقابل در پیش‌بینی نتایج مؤثر هستند. شایان ذکر است از آنجا که در این تحقیق سه متغیر ورودی مورد بررسی قرار گرفته و در اشکال سه‌بعدی به جز پاسخ مورد نظر تنها می‌توان به بررسی هم‌زمان دو متغیر پرداخت، به همین دلیل در رویه‌های به دست آمده، به بررسی دو متغیر در سه سطح از متغیر غایب پرداخته شده است. در تصاویر الف تا ج شکل (۵)، تأثیر درصد افزایش نانوذرات و نسبت درصد وزنی آنها بر مدول نانوکامپوزیت PP/nanoclay/graphene/PP-g-MA در سه سطح از PP-g-MA نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۵-الف) نشان داده شده است افزایش درصد نانوذرات بدون حضور سازگارکننده باعث افزایش در سفتی نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. اما با افزایش میزان سازگارکننده، همانطور که در شکل‌های (۵-ب) و (۵-ج) مشاهده می‌شود، مدول کاهش می‌یابد به طوری که نرخ کاهش مدول در درصدهای بالاتر سازگارکننده بیشتر است. برهم‌کنش سطحی میان زمینه و نانوذرات باعث محدود شدن تحرک زنجیره‌های پلیمر و بهبود راندمان انتقال تنش سطحی می‌شود و همین امر موجب افزایش مدول می‌شود [۱۵، ۲۷، ۳۲-۳۳].

از دلایل دیگری که می‌توان برای افزایش مدول در نظر گرفت توجه به میزان سفتی بیشتر نانوذرات نسبت به زمینه است. اضافه کردن ذرات سفت‌تر نسبت به زمینه موجب افزایش سفتی زمینه می‌شود [۱].

حضور سازگارکننده باعث کاهش مدول در ترکیبات می‌شود. این موضوع با یافته‌های به دست آمده توسط بعضی از محققین تطابق دارد [۳۲]، در حالی که نتایج ارائه شده در بعضی از مقالات دیگر را نقض می‌کند [۲۵]. از آنجایی که سازگارکننده، یک پلیمر با جرم مولکولی نسبتاً کم می‌باشد، می‌تواند به عنوان یک نرم‌کننده^۱ عمل کرده، باعث کاهش مدول شود. نکته قابل توجه دیگری که از شکل (۵) مشخص می‌شود این است که با بیشتر شدن نسبت درصد وزنی گرافن به خاک رس در درصدهای وزنی ثابت از نانوذرات، مدول افزایش می‌یابد. این امر به دلیل نسبت منظر بسیار بالاتر گرافن نسبت به خاک رس است.

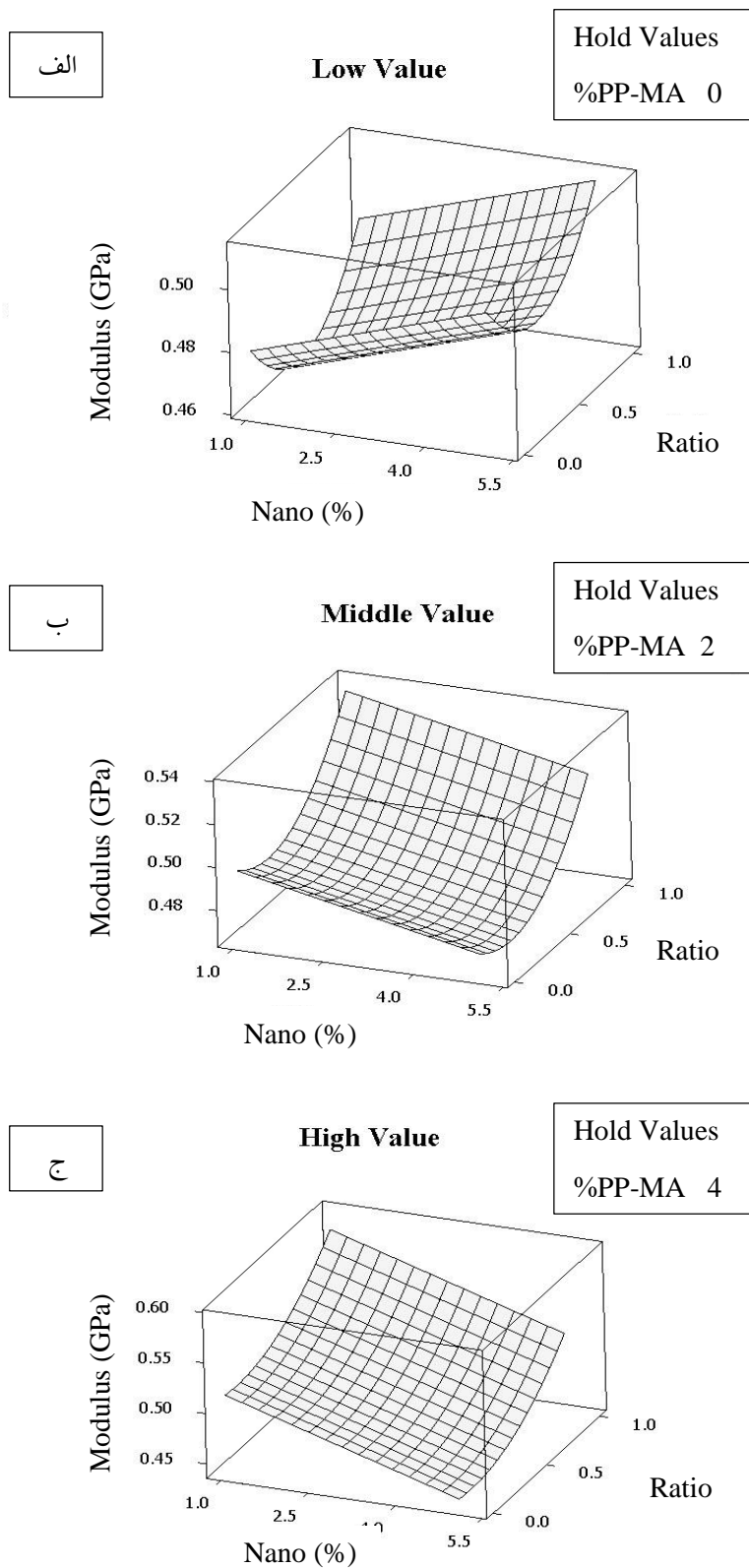
در حقیقت صفحات گرافن با جایگزینی به جای خاک رس، تعامل سطحی بین زمینه و تقویت‌کننده را افزایش داده و مانع قویتری در برابر حرکت زنجیره‌های پلیمری ایجاد می‌کند.

۳-۴- تحلیل آماری ازدیاد طول در نقطه شکست نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از روش روبه پاسخ

مقدار R-Sq مربوط به ازدیاد طول در نقطه شکست، نشان از هماهنگی بیش از ۹۶٪ مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل با نتایج تجربی دارد که بسیار مطلوب است. اختلاف بین R-Sq و R-Sq(adj) بسیار کم است که نشان‌دهنده عدم وجود عوامل غیر مؤثر در مدل است.

در این بخش نیز مشابه بخش قبل، از آنجا که هر سه متغیر در پیش‌بینی نتایج مؤثر هستند و در اشکال سه‌بعدی به جز پاسخ مورد نظر تنها می‌توان به بررسی هم‌زمان دو متغیر پرداخت، به همین دلیل در رویه‌های به دست آمده، به بررسی دو متغیر در سه سطح از متغیر غایب پرداخته شده است.

¹Plasticizer



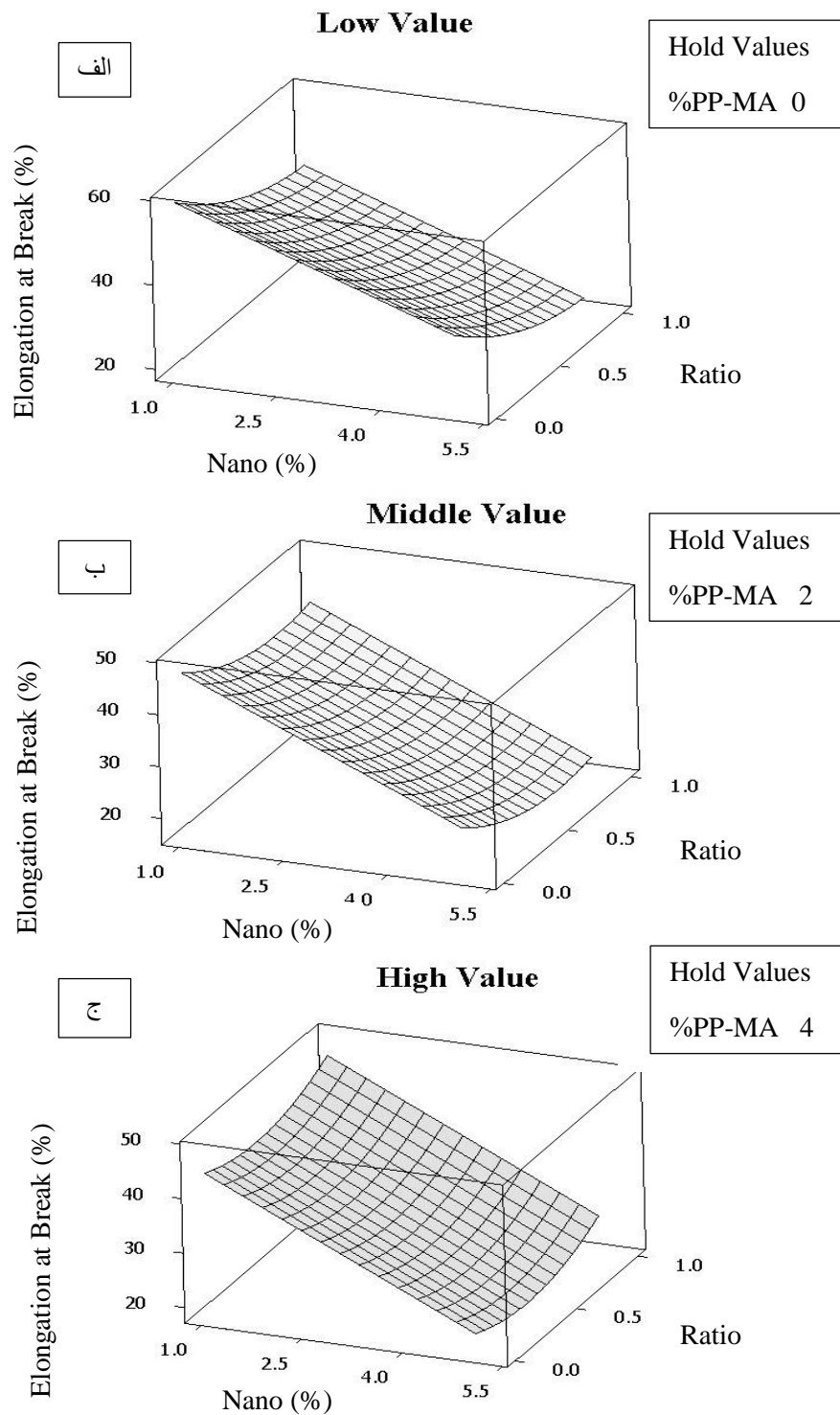
شکل ۵- رویه پاسخ مدول یانگ در سه سطح از PP-MA. (الف) %PP-MA=0. (ب) %PP-MA=2. (ج) %PP-MA=4

ازدیاد طول در نقطه شکست نانوکامپوزیت، با تأثیر دو عامل درصد نانوذرات و نسبت درصد وزنی آنها در سه سطح از سازگارکننده PP-g-MA در شکل (۶) نشان داده شده است. همانطور که از شکل (۶) پیداست با افزایش درصد نانوذرات از میزان ازدیاد طول در نقطه شکست کاسته می‌شود زیرا تغییر شکل پلاستیک زمینه پلیمری با افزایش بارگذاری نانوذرات محدود می‌شود [۳۲،۳۰]. بر اساس مطالبی که در قسمت‌های پیشین گفته شد با افزایش درصد نانوذرات، سیر تکاملی فرآیند جدایش ذرات از ناحیه تسلیم تا ناحیه باریک شدن ادامه می‌یابد. در درصدهای بالاتر پرکننده تعداد ذرات بیشتری از زمینه جدا می‌شوند و این امر می‌تواند شکست زودرس ماده را به همراه داشته باشد [۳۴،۹].

از آنجا که شکل و اندازه ذرات تقویت‌کننده تأثیر زیادی در خواص مکانیکی ترکیبات دارد [۳۳،۲۸]، می‌توان گفت که شکل صفحه‌ای خاک رس و گرافن باعث برهم‌کنش سطحی بیشتر ذرات و زمینه می‌شود. از طرفی اندازه نانومتری این ذرات نیز باعث افزایش سطح مشترک بین ذرات و زمینه شده، این افزایش سطح مشترک جدایی بیشتری را به دنبال خواهد داشت و در نتیجه جدایی بیشتر نانوذرات از زمینه پلیمری، ازدیاد طول در نقطه شکست کاهش بیشتری می‌یابد. دلیل دیگری که برای این موضوع می‌توان بیان کرد ماهیت ترد گرافن و خاک رس است که افزودن آنها به زمینه باعث کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست می‌شود [۲۳].

یکی دیگر از نکاتی که از شکل (۶) می‌توان دریافت این است که در درصدهای وزنی ثابت از نانوذات، افزایش نسبت درصد وزنی گرافن به خاک رس، بدون حضور سازگارکننده موجب می‌شود افزایش طول در نقطه شکست کاهش یابد. این موضوع را می‌توان اینگونه توضیح داد که نسبت منظر بسیار بالاتر گرافن نسبت به خاک رس، برهم‌کنش سطحی بین ذرات و زمینه را افزایش می‌دهد. در واقع جایگزینی گرافن به جای خاک رس، حرکت زنجیرهای پلیمری را بیشتر محدود می‌کند و جدایی بیشتری هنگام اعمال تنش یا کشش بوجود می‌آید. حضور سازگارکننده در ترکیبات با درصد وزنی ثابت از نانوذرات موجب می‌شود که با افزایش میزان گرافن، افزایش طول در نقطه شکست افزایش یابد.

با مقایسه شکل‌های (۶-الف)، (۶-ب) و (۶-ج) می‌توان دریافت که افزایش طول در نقطه شکست با افزایش درصد وزنی سازگارکننده، کاهش می‌یابد که این موضوع به دلیل عملکرد سازگارکننده در پخش بهتر ذرات نانورس می‌باشد. پخش بهتر ذرات نانو باعث ازدیاد سطح مشترک نانو رس با زمینه پلیمری شده و در نتیجه هنگام کشش جدایی بیشتری اتفاق می‌افتد که موجب کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست می‌شود. تصاویر شکل (۳) مربوط به ریخت‌شناسی نیز این مطلب را تأیید می‌کند. نتایج به دست آمده منطبق بر نتایج بسیاری از تحقیقات گذشته است [۳۲،۳۰،۲۸،۲۷،۱۵،۱۳].



شکل ۶- رویه پاسخ ازدیاد طول در نقطه شکست در سه سطح از PP-MA.

(الف) % PP-MA=0. (ب) % PP-MA=2. (ج) % PP-MA=4

۴- نتیجه‌گیری

ریزننگارهای SEM نشان داد که توزیع و پراکندگی ذرات در درصد‌های بالای وزنی کاهش یافته و برهم‌کنش بین ذرات و زمینه ضعیف است.

با افزایش درصد گرافن، میزان کلوخه شدن افزایش یافته است. این مسأله نشان می‌دهد که رسیدن به پراکنش یکنواخت ذرات در درصد‌های بالاتر مشکل است. حفرات ریز قابل مشاهده در سطح شکست نمونه‌ها نشان از قابلیت گرافن در جوانه‌زنی حفرات ریز دارد. ریزنگارهای SEM گرفته شده همراه با EDX نشان داد که حضور سازگارکننده بر پراکنش ذرات نانورس تأثیر مطلوبی دارد و تجمع نانوذرات در حضور سازگارکننده کاهش یافته است.

تحلیل‌های آماری نشان داد که:

- با افزایش درصد نانوذرات استحکام کششی نانوکامپوزیت به طور جزئی کاهش می‌یابد.
- در درصد‌های وزنی ثابت نانوذرات، با افزایش نسبت گرافن به خاک رس، استحکام کششی ابتدا کاهش و سپس رو به افزایش می‌نهد. به عبارت دیگر با افزایش میزان گرافن و جایگزینی آن با صفحات خاک رس در ترکیبات درصد‌های وزنی ثابت نانوذرات، استحکام کششی در ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد.
- درصد وزنی PP-g-MA هیچ تأثیری در استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها ندارد.

تحلیل‌های آماری نشان داد که:

- افزایش درصد نانوذرات بدون حضور سازگارکننده باعث افزایش در سفتی نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. اما با افزایش میزان سازگارکننده، مدول کاهش می‌یابد به طوری که نرخ کاهش مدول در درصد‌های بالاتر سازگارکننده بیشتر است.

- حضور سازگارکننده باعث کاهش مدول در ترکیبات می‌شود.

- با بیشتر شدن نسبت درصد وزنی گرافن به خاک رس در درصد‌های وزنی ثابت از نانوذرات، مدول افزایش می‌یابد.

تحلیل‌های آماری نشان داد که:

- با افزایش درصد نانوذرات از میزان ازدیاد طول در نقطه شکست کاسته می‌شود.
- در درصد‌های وزنی ثابت از نانوذرات، افزایش نسبت درصد وزنی گرافن به خاک رس، بدون حضور سازگارکننده موجب می‌شود افزایش طول در نقطه شکست کاهش یابد.
- افزایش طول در نقطه شکست نانوکامپوزیت‌ها با افزایش درصد وزنی سازگارکننده، کاهش می‌یابد.

مراجع

[۱] حبیب‌نژاد کورایم، مهدی، "نانومواد"، تهران، فراندیش، (۱۳۸۶).

[۲] ابراهیمی، محمد ابراهیم، "سنتز و روش ساخت مواد نانوساختار"، تهران، دانش‌پویان جوان، (۱۳۸۶).

[۳] حدادی اصل، وحید، و کریم‌خانی، وحید، "مقدمه‌ای بر کاربرد نانوفناوری در پلیمرها"، تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، (۱۳۸۹).

[4] Silvano, J. R., Rodrigues, S. A., Marini, J., Bretas, R. E. S., Canevarolo, S. V., Carvalho, B. M., and Pinheiro, L. A., "Effect of Reprocessing and Clay Concentration on the Degradation of Polypropylene/ Montmorillonite Nanocomposites during Twin Screw Extrusion", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, pp. 801-808, (2013).

[5] Fakirov, S., "Nano and Micro Fibrillar Single-polymer Composites: A Review", *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 298, pp. 9-32, (2013).

[6] Schmidt, G., and Malwitz, M. M., "Properties of Polymer-nanoparticle Composites", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 8, pp. 103-108, (2003).

[7] Galpaya, D., Wang, M., Liu, M., Motta, N., Waclawik, E., and Yan, C., "Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-polymer Nanocomposites", *Graphene*, Vol. 1, pp. 30-49, (2012).

[۸] آشنای قاسمی، فرامرز و پایگانه، غلامحسین، و رحمانی، مهدی، "تأثیر نانوذرات کربنات کلسیم روکش شده با اسید استناریک و PP-g-MA بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های PP/CaCO₃/PP-g-MA"، *مجله علمی پژوهشی مهندسی مکانیک مدرس*، دوره ۱۳، شماره ۴، ص.ص. ۱۳۹-۱۵۲، (۱۳۹۲).

[۹] رحمانی، مهدی، و آشنای قاسمی، فرامرز، و پایگانه، غلامحسین، و کلائی، محمدرضا، "تأثیر سازگارکننده PP-g-MA و نانوذرات کربنات کلسیم بر خواص کششی نانوکامپوزیت‌های PP/CaCO₃/PP-g-MA"، *ششمین همایش مشترک انجمن مهندسیین متالورژی و انجمن علمی ریخته‌گری ایران*، (۱۳۹۱).

[۱۰] رحمانی اهرنجانی، رامین، و قربان‌پور آرنای، علی، و شکروی، مریم، "مقدمه‌ای بر نانوفناوری"، تهران، نشرکتب دانشگاهی، (۱۳۸۸).

[11] Lei, S. G., Ton-That, M. T., and Hoa, S. V., "Effect of Clay Types on the Processing and Properties of Polypropylene Nanocomposites", *Composites Science and Technology*, Vol. 66, pp. 1274-1279, (2006).

[12] Martin- Gallego, M., Bernal, M. M., Hernandez, M., Verdejo, R., and Lopez-Manchado, M. A., "Comparison of Filler Percolation and Mechanical Properties in Graphene and Carbon Nanotubes Filled Epoxy Nanocomposites", *European Polymer Journal*, Vol. 49, pp. 1347-1353, (2013).

[13] Yuan, B., Bao, C., Song, L., Hong, N., Liew, K. M., and Hu, Y., "Preparation of Functionalized Graphene Oxide/Polypropylene Nanocomposite with Significantly Improved Thermal Stability and Studies on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 237, pp. 411-420, (2014).

[۱۴] فروغ فرد، ابوطالب، و پورکمالی انارکی، علی، و قاسمی، اسماعیل، "مقایسه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/ خاک رس و پلی‌اتیلن/ خاک رس"، *مجله علمی پژوهشی مهندسی مکانیک مدرس*، دوره ۱۳، شماره ۵، ص.ص. ۸۳-۹۰، (۱۳۹۲).

- [15] Chafidz, A., Al-haj Ali, M., and Elleithy, R., "Morphological, Thermal, Rheological, and Mechanical Properties of Polypropylene-Nanoclay Composites Prepared from Masterbatch in a Twin Screw Extruder", *J. Mater. Sci*, Vol. 46, pp. 6075–6086, (2011).
- [16] Zhang, S. L., Zhang, Z. X., Xin, Z. X., Pal, K., and Kim, J. K., "Prediction of Mechanical Properties of Polypropylene/ Waste Ground Rubber Tire Powder Treated by Bitumen Composites via Uniform Design and Artificial Neural Networks", *Materials and Design*, Vol. 31, pp. 1900–1905, (2010).
- [17] Ghasemi, I., Karrabi, M., Mohammadi, M., and Azizi, H., "Evaluating the Effect of Processing Conditions and Organoclay Content on the Properties of Styrene-Butadiene Rubber/ Organoclay Nanocomposites by Response Surface Methodology", *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 4, No. 2, pp. 62–70, (2010).
- [18] Montgomery, D. C., "*Design and Analysis of Experiments*", New York, J. Wiley & Sons, (2005).
- [۱۹] همایونفال، مینا، و خدائیان، فرامرز، و موسوی، محمد، و حسینی پنجکی، محمد، "آماده سازی و ارزیابی ویژگی‌های امولسیون‌های تهیه شده بر پایه روغن گردو به روش سطح پاسخ"، *مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران*، دوره ۸، شماره ۲، ص.ص. ۱۹۱–۱۹۹، (۱۳۹۲).
- [20] Perrin- Sarazin, F., Ton-That, M. T., Bureau, M. N., and Denault, J., "Micro and Nano Structure in Polypropylene/ Clay Nanocomposites", *Polymer*, Vol. 46, pp. 11624–11634, (2005).
- [21] Minitab Program 16 Help, Box-Behnken Designs.
- [22] Kiss, A., Fekete, E., and Pukánszky, B., "Aggregation of CaCO₃ Particles in PP Composites: Effect of Surface Coating", *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 1574-1583, (2007).
- [۲۳] مهرداد شکرپه، محمود، و احمدی جنیدی، وهاب، "ساخت و مشخصه‌سازی آزمایشی نانوکامپوزیت گرافن/ پلی‌پروپیلن"، *مجله علمی پژوهشی مهندسی مکانیک مدرس*، دوره ۱۳، شماره ۱۱، ص.ص. ۵۵–۶۳، (۱۳۹۲).
- [24] Chiu, F. C., Lee, C., and Lo, C., "Fabrication and Comparison of PP (Blend) Based (Nano) Composites Effect of PP Matrix Flow Property", *Materials Chemistry and Physics*, pp.1-10, (2013).
- [25] Roh, J., Ma, S. W., Lee, W., Hahn, H. T., and Lee, D. W., "Electrical and Mechanical Properties of Graphite/ Maleic Anhydride Grafted Polypropylene Nanocomposites", *Composites, Part B*, Vol. 45, pp. 1548–1553, (2013).
- [26] Venkatesh, G. S., Ajay Karmarkar, A. D., and Chauhan, S. S., "Effect of Nanoclay Content and Compatibilizer on Viscoelastic Properties of Montmorillonite/ Polypropylene Nanocomposites", *Materials and Design*, Vol. 37, pp. 285–291, (2012).
- [27] El Achaby, M., Arrakhiz, F., Vaudreuil, S. b., Qaiss, A. K., Bousmina, M., and Fassi-Fehri, O., "Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-based Polypropylene

Nanocomposites Prepared by Melt Mixing", Polymer Composites, Society of Plastics Engineers, Vol. 33, No. 5, pp. 733-744, (2012).

[28] Cauvin, L., Kondo, D., Brieu, M., and Bhatnagar, N., "Mechanical Properties of Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites: Characterization and Micro-macro Modelling", Polymer Testing, Vol. 29, pp. 245–250, (2010).

[۲۹] آشنای قاسمی، فرامرزی، و قاسمی، اسماعیل، و دانش پایه، سجاده، "خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های پایه پلی-پروپیلن/ پلی‌اتیلن خطی چگالی پایین/ نانوذرات اکسید تیتانیوم"، مجله علمی پژوهشی مهندسی مکانیک مدرس، دوره ۱۴، شماره ۳، ص.ص. ۱۰۳-۱۰۹، (۱۳۹۳).

[۳۰] آشنای قاسمی، فرامرزی، و اسلامی فارسانی، محمود، "تأثیر نانوذرات کربنات کلسیم بر خواص دینامیکی پلی‌پروپیلن"، مجله علمی پژوهشی مهندسی مکانیک مدرس، دوره ۱۳، شماره ۶، ص.ص. ۱-۱۰، (۱۳۹۲).

[۳۱] فیروزمنش، محمدرضا، و یزدان‌پناه، سیمین، "مواد کامپوزیت با نگرشی بر روش‌های نوین آنالیز حرارتی"، تهران، مؤسسه نشر نگاه دانش، (۱۳۷۹).

[32] Hajir Bahrami, S., and Mirzaie, Z., "Polypropylene/ Modified Nanoclay Composite- Processing and Dyeability Properties", World Applied Sciences Journal, Vol. 13, No. 3, pp. 493-501, (2011).

[33] Achaby, M. E., and Qaiss, A., "Processing and Properties of Polyethylene Reinforced by Graphene Nanosheets and Carbon Nanotubes", Materials and Design, Vol. 44, pp. 81–89, (2013).

[34] Hegde, R. R., Bhat, G. S., Spruiell, J. E., and Benson, R., "Structure and Properties of Polypropylene Nanoclay Composites", J. Polym. Res, Vol. 20, No. 323, (2013).

Abstract

In this study, using design of experiments, the effect of the total weight percentage of graphene nanosheets and nano clay and their weight ratio and weight percentage of compatibilizer (PP-g-MA) on the tensile properties of polypropylene/ graphene/ nano clay/ PP-g-MA nanocomposites were investigated. Design of experiments and analysis of experimental data with Minitab 16 software and response surface methodology were carried out. Making nanocomposites, based on the melt mixing was performed. All combinations and pure states materials were mixed together in a co-rotating twin-screw extruder and then injection molded into standard tensile test samples. The tensile properties of all samples including tensile strength, Young's modulus and elongation at break was studied experimentally.

Statistical models provided by response surface methodology had good agreement with experimental findings. Statistical analysis showed that with increasing the percentage of nanoparticles, tensile strength and elongation at break of nanocomposites reduced. Also increasing the percentage of nanoparticles increase the stiffness of nanocomposites without compatibilizer, however, with the increasing amount of compatibilizer, reduced modulus. Compounds morphology by Scanning Electron Microscopy (SEM) was performed. Micrographes showed better dispersion of the particles in lower percentages.