



Experimental Investigation on Mechanical Properties of PA6/NBR/Graphene Nanocomposite by Response Surface Methodology

Mohammad Reza Nakhaei^{1*}, Ali Ghorbankhan²

¹Assistant Professor, Department of Applied Design, Faculty of Mechanic and Energy, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

²MSc. Student, Department of Applied Design, Faculty of Mechanic and Energy, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Received: 03.05.2021

Revised: 06.09.2021

Accepted: 09.01.2021

Keyword:

Nanocomposite
Polyamide/ Nitrile Butadiene
Rubber/ Graphene
Tensile test
Hardness test
Scanning electron microscopy

*Corresponding Author:

Mohammad Reza Nakhaei

Email: m_nakhaei@sbu.ac.ir

ABSTRACT

In this paper, the feasibility study of the production of PA6/NBR/Graphene nanocomposite by an internal mixer was investigated. The effect of nitrile and graphene content on modulus strength and hardness was studied by response surface methodology. Analysis of variance was used to study the effect of input parameters and mathematical models. The mechanical properties and microstructure were investigated by tensile test, hardness, and scanning electron microscopy. The comparison of the experimental results and response surface methodology results showed a small percentage of error. The results show that at the different percentage of NBR content, modulus strength and hardness increased with an increase in graphene content at 0 to 2 wt% and the maximum modulus strength (2354 MPa) and hardness (111 shore A) was obtained at the graphene content of 2 % and nitrile content of 20 %. At a low percentage of graphene nanoparticle, an increase in the NBR content lead to a higher decrease of modulus strength so that in graphene content of 0.5%, with increasing NBR content from 20 % to 40 %, modulus strength decreased from 2229 to 1859 MPa. However, for graphene content of 1.5 %, increasing the NBR content lead to decreases of modulus strength from 2354 to 2164 MPa.





بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های PA6/NBR/Graphene با روش پاسخ سطح

محمد رضا نخعی^{۱*}، علی قربانخان^۲

- ۱- استادیار، گروه طراحی کاربردی، دانشکده مهندسی مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه طراحی کاربردی، دانشکده مهندسی مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

در این مقاله، امکان‌سنجی تولید نانوکامپوزیت‌های پلی‌آمید/آکریلونیتریل بوتادین/گرافن (PA6/NBR/Graphene) با استفاده از میکسر داخلی بررسی شده است. با استفاده از روش پاسخ سطح تأثیر درصد لاستیک نیتریل و گرافن بر مدول کششی و سختی این مواد بررسی گردید. با استفاده از جدول آنالیز واریانس، تأثیر پارامترها ورودی و مدل‌های ریاضی مطالعه شد. خواص مکانیکی و ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از آزمون کشش، آزمون سختی و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی گردید. مقایسه نتایج روش پاسخ سطح با نتایج تجربی، درصد خطای کمی را نشان داد. نتایج نشان داد که در درصدهای مختلف نیتریل، با افزایش گرافن از ۰ تا ۲ درصد، مدول کششی و سختی افزایش می‌یابد و بیشترین مدول کششی (۲۳۵۴MPa) و سختی (۱۱۱ shore A) در گرافن ۲ درصد و ۲۰ درصد نیتریل به دست خواهد آمد. در درصدهای پایین نانوذرات گرافن، افزایش مقدار NBR باعث کاهش بیشتر مدول خواهد شد؛ به طوری که در ۰/۵ درصد گرافن با افزایش NBR از ۲۰ تا ۴۰ درصد، مدول از ۲۲۲۹ به ۱۸۵۹ MPa کاهش می‌یابد. در حالی که برای ۱/۵ درصد گرافن، افزایش NBR منجر به کاهش مدول از ۲۳۵۴ به ۲۱۶۴ MPa خواهد شد.

دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۲/۱۵

بازنگری مقاله: ۱۴۰۰/۰۳/۱۹

پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۶/۱۰

کلید واژگان:

نانوکامپوزیت
پلی‌آمید/ نیتریل بوتادین رابر/ گرافن
آزمون کشش
آزمون سختی
میکروسکوپ الکترونی روبشی

*نویسنده مسئول: محمد رضا نخعی

پست الکترونیکی:

m_nakhaei@sbu.ac.ir



مقدمه

پلی‌آمید یکی از پلیمرهای مهندسی با خواص مکانیکی بالا و کارایی و فرایندپذیری بالا یکی از پرکاربردترین پلیمرها می‌باشد [۱]. مقاومت ضربه کم در دماهای پایین و نرخ کرنش بالا، باعث محدودیت استفاده از پلی‌آمید شده است [۲]. ظهور ترموپلاستیک الاستومرها شاید مهم‌ترین عامل در نزدیک شدن این دو دسته از پلیمرها شده است. ترموپلاستیک الاستومرها آلیاژهای پلیمری هستند که از ترکیب یک ترموپلاستیک و یک الاستومر به وجود می‌آیند [۲؛ ۳]. آلیاژسازی پلی‌آمید (PA۶) با لاستیک‌هایی مثل اکریلونیتریل بوتادین (NBR) منجر به افزایش چقرمگی آن می‌شود. اگرچه آلیاژسازی پلی‌آمید با لاستیک باعث بهبود ضربه‌پذیری این ماده می‌شود ولی از طرفی بعضی خواص مکانیکی مثل مدول و سختی را کاهش می‌دهد [۴]. افزودن درصد بسیار کم تقویت‌کننده‌هایی مثل نانوذرات گرافن خواص مکانیکی و حرارتی را می‌تواند به طور شگفت‌انگیزی بهبود دهد [۵]. از روش‌های مختلفی برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود که استفاده از دستگاه‌های اکسترودر، میکسر داخلی و روش اصطکاکی اغتشاشی جزء روش‌های اختلاط مذاب هستند [۶]. اینو و همکارانش [۷] تأثیر غلظت فاز لاستیک بر خواص مکانیکی ترموپلاستیک الاستومرهای PA۶/NBR بررسی کردند. نتایج نشان داد که خواص مکانیکی وابسته به ریزساختار مواد و سیستم پخت خواهد بود. محلاتی و همکارانش [۸] تأثیر درصد نانوذرات خاک رس و غلظت فاز لاستیک بر خواص مکانیکی و مورفولوژی نانوکامپوزیت‌های PA۶/NBR انجام دادند. نتایج نشان داد که افزایش غلظت فاز لاستیک از ۱۰ تا ۳۰ درصد باعث افزایش تنش برشی در فرایند می‌گردد که این باعث پخش بهتر نانوذرات در فاز پلاستیک می‌شود. با افزایش نانوذرات خاک رس اندازه فاز لاستیک کوچک‌تر می‌شود؛ به طوری که با افزایش نانوذرات از ۰ تا ۵ درصد وزنی، اندازه متوسط فاز لاستیک از ۴ μm به ۱ μm خواهد رسید. نتایج تحقیقات محراب‌زاده و همکاران [۹] روی PA۶/NBR نشان داد که پخت دینامیکی باعث افزایش گشتاور و بهتر شدن خواص مکانیکی مثل استحکام کششی و سختی خواهد شد. تقی‌زاده و همکارانش [۱۰] اثر درصد خاک رس را بر مورفولوژی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های دو فاز PA۶/ECO در درصدهای مختلف الاستومر و نانوذرات خاک رس را مطالعه کردند. نتایج نشان داد که خواص مکانیکی این نانوکامپوزیت مثل استحکام و مدول کششی با افزایش نانوذرات خاک رس تا ۵ درصد افزایش می‌یابد و همچنین پخش شدن نانوذرات در فاز پایه با افزایش مقدار لاستیک بهبود خواهد یافت.

رویه پاسخ^۱، مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آمار است که برای مدل‌سازی و تحلیل مسائلی که پاسخ موردنظر تحت تأثیر چندین متغیر قرار می‌گیرد، مفید است و هدف آن بهینه‌سازی این پاسخ است. برای برآورد پارامترها در تقریب چندجمله‌ای‌ها، از روش کمترین مربعات استفاده می‌شود. پس از آن، تحلیل رویه پاسخ براساس رویه برازنده شده انجام می‌گیرد. اگر رویه برازنده شده، تقریبی کافی برای تابع واقعی پاسخ باشد، آن‌گاه تحلیل رویه برازنده شده تقریباً هم‌ارز تحلیل سیستم واقعی است. در سال‌های اخیر، استفاده از روش‌های طراحی آزمایش‌ها و رویه پاسخ، برای بهینه‌سازی پارامترهای فرایند و متغیرهای مواد برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده شده است [۱۱-۱۳]. دانش پایه و همکاران به بررسی مدول کششی و استحکام ضربه در ترکیب PP/LLDPE/TiO₂ پرداختند که با استفاده از روش پاسخ سطح تعداد آزمایش و هزینه کاهش یافت [۱۱]. مقری و همکاران به بررسی رفتار رئولوژیکی ترکیب PVC/NBR با نانوذره خاک رس پرداختند که داده‌های تجربی با استفاده از جدول آنالیز واریانس (ANOVA^۲) تجزیه و تحلیل شد [۱۲].

در این مقاله تأثیر افزودن نانوذرات گرافن و الاستومر NBR بر خواص مکانیکی بررسی می‌شود. بهینه‌سازی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت PA۶/NBR/Graphene در درصد ترکیب‌های مختلف انجام خواهد شد. بدین منظور

¹ Response surface methodology

² Analysis of variance

بهبودسازی به گونه‌ای انجام خواهد شد که خواص مکانیکی مانند: مدول کششی و سختی به صورت مجزا و همزمان بیشترین مقدار را داشته باشند. برای بررسی ریزساختار سطح نانوکامپوزیت و همچنین برای بررسی اندازه قطر فاز لاستیک پس از اضافه شدن نانوذره از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۱) استفاده شده است.

ساخت نانوکامپوزیت‌ها

مواد

برای ساخت ماده از پلی‌آمید ۶ با کد تجاری کوپا کن ۱۳۶، محصول شرکت کولون پلاستیک کره جنوبی، آکریلونیتریل بوتادین با نام تجاری ۳۵ ال، محصول شرکت کومهو کره جنوبی و گرافن با نشان تجاری ایکس جی ان پی ۷۵۰، محصول شرکت ایرانی همپار استفاده شده است که خصوصیات آنها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. خصوصیات مواد

ماده	ویژگی	مقدار	واحد
پلی آمید ۶	چگالی	۱/۱۴	gr/cm ^۳
	شاخص جریان مذاب	۳۱/۴	gr/۱۰min
	دمای ذوب	۲۲۰	°C
آکریلونیتریل بوتادین	درصد آکریلونیتریل	۳۴	W.t %
	چگالی	۰/۹۸	gr/cm ^۳
گرافن	گرانروی مونی	۴۱	ML(۱+۴), ۱۰۰°C
	چگالی	۲/۲	gr/cm ^۳
	مساحت سطح ویژه	۷۵۰	m ^۲ /gr
	ضخامت	۱۵-۲	nm

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای ساخت نمونه‌ها، رطوبت‌گیری PA۶ و نانوذرات گرافن به مدت ۲۴h و در دمای °C ۸۰ در کوره انجام شد. اختلاط مواد PA۶، NBR و گرافن با استفاده از دستگاه مخلوط‌کن داخلی برابندر-مدل w ۵۰ ساخت آلمان در سرعت ۸۰rpm، °C ۲۳۰ و به مدت ۶ min انجام شد. آماده‌سازی نمونه‌ها برای آزمون‌های کشش و ضربه توسط دستگاه قالب‌گیری فشاری نوع mini Test Press ساخت Toyo-Seiki ژاپن مدل WCH در دمای °C ۲۴۰ و به مدت ۵ min انجام شد.

بررسی خواص مکانیکی کشش مطابق با استاندارد ASTM D ۶۳۸ (نوع ۱) در دمای محیط انجام شد، برای آزمون کشش از دستگاه کشش Zwick استفاده شد و بررسی خواص کششی در سرعت فک ۵ mm/min انجام شد [۱۳]. برای هر نمونه ساخته شده سه آزمون کشش انجام شد و در جدول نتایج میانگین اعداد گزارش گردید. سختی نمونه‌های ساخته شده براساس استاندارد ASTM D ۲۲۴۰ (نوع D) در دمای محیط اندازه‌گیری شده است که برای این منظور صفحات با ضخامت ۶ mm آماده شد [۱۴].

پس از ساخت نمونه‌ها، برای مطالعه سطح شکست و اندازه فاز لاستیک درون نانوکامپوزیت‌ها، نمونه‌ها بعد از شکست در نیتروژن مایع، به مدت ۲۴ ساعت در محلول استون قرار گرفت تا NBR در آن حل شود. بعد از آن، سطح

^۱ Scanning Electron Microscope

شکست با لایه نازکی از طلا به ضخامت ۵۰۰-۱۰۰۰ آنگستروم پوشش داده شد و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Tescan VEGA-II ساخت کشور چک مطالعه گردید. در این تحقیق، طراحی آزمایش براساس طرح Central Composite و مدل سازی، تحلیل و بهینه سازی پاسخها به کمک روش رویه پاسخ انجام شده است. سطح هریک از متغیرها که شامل گرافن و نیتربیل می باشند در جدول ۲ آورده شده است. همچنین طرحهای آزمایش خروجی از طرح Central Composite در جدول ۳ آورده شده اند. با توجه به وجود دو متغیر و پنج سطح، طرحهای لازم از ۲۵ به ۱۱ کاهش یافته است.

جدول ۲. سطوح متغیرهای آزمایش

پارامترها	واحد	علائم	سطوح				
			-۲	-۱	۰	۱	۲
NBR	%	N	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰
گرافن	%	G	۰	۰/۵	۱	۱/۵	۲

ارائه نتایج و بحث

مدول کششی

در جدول ۴، آنالیز واریانس (ANOVA) مربوط به داده های مدول کششی دیده می شود. همان طور که مشاهده می شود مدل به دست آمده به دلیل داشتن ضریب پی (P-value) کمتر از ۰/۰۵ مدلی قابل قبول می باشد و معادله به دست آمده یک معادله درجه دوم است که با استفاده از آن می توان مدول کششی را پیش بینی کرد. همان طور که مشاهده می شود ضریب همبستگی یا ضریب همبستگی تعدیل یافته به ترتیب برابر ۹۸ و ۹۶ درصد است و این نشان می دهد مدل به دست آمده تطابق زیادی با نقاط آزمایش با تقریب قابل قبول است [۱۵؛ ۱۶].

جدول ۳. طراحی آزمایش بر اساس سطوح متغیرهای ورودی

کدها	NBR (%)	G (%)	مدول کششی (MPa)	سختی (Shore D)
PN۳۰G۱	۳۰	۱	۲۱۷۰	۸۲
PN ۴۰G۰/۵	۴۰	۰/۵	۱۸۹۰	۶۵
PN۵۰G۱	۵۰	۱	۱۹۲۰	۶۲
PN۳۰G۱	۳۰	۱	۲۱۵۵	۸۱
PN۳۰G۲	۳۰	۲	۲۲۴۰	۱۰۱
PN۲۰G۱	۳۰	۱	۲۱۹۰	۸۲
PN۳۰G۰	۳۰	۰	۱۸۱۰	۷۲
PN۲۰G۰/۵	۲۰	۰/۵	۲۳۱۵	۸۴
PN۴۰G۱/۵	۴۰	۱/۵	۲۱۶۵	۷۱
PN۱۰G۱	۱۰	۱	۲۴۸۵	۱۱۸
PN۲۰G۱/۵	۲۰	۱/۵	۲۳۸۰	۱۱۱

با در نظر گرفتن این استاندارد مقدار ضریب پی، تمامی ضرایب خطی متغیرهای ورودی شامل NBR و گرافن و ضرایب مرتبه دوم شامل G^2 و ضرایب مربوط به تأثیر متقابل پارامترهای مواد شامل $NBR \times G$ بر پاسخ نهایی یا مدول

کششی تأثیرگذارند. مدل درجه ۲ ارائه شده برحسب ضرایب این متغیرهای مؤثر در معادله (۱) آمده است، پارامتر N^2 به دلیل اینکه مقدار P از ۵ درصد بزرگتر است در معادله حضور ندارند؛ زیرا براساس استاندارد مدنظر، مهم تلقی نمی‌شوند [۱۷؛ ۱۸].

$$(1) \quad \text{مدول کششی} = ۲۶۵۲/۴ - ۲۹/۱ \times G + ۱۸۷/۷ \times N + ۱۰/۵ \times G \times N - ۱۵۱/۳ \times G^2$$

شکل (۱) تأثیرات خطی متغیرهای ورودی یا پارامترهای مقدار مواد بر مدول کششی نانوکامپوزیت را نمایش می‌دهد. منحنی‌های مربوط به هر پارامتر در حالتی ترسیم شده‌اند که دیگر پارامترها در حد وسط قرار دارند و این منحنی‌ها مستخرج از معادله (۱) است. در تمامی سطوح، افزودن نیتریل سبب کاهش مدول کششی می‌گردد؛ دلیل این امر نرم‌تر بودن فاز الاستومر نسبت به زمینه می‌باشد و در دیگر مقالات نیز روندی مشابه این نتیجه گزارش شده است [۱۳]. علاوه بر این، تعامل کم بین نیتریل و پلی‌آمید و چسبندگی ضعیف بین این دو فاز، تشدیدکننده نرخ کاهش است [۱۹]. در رابطه با اثر اضافه کردن گرافن، مدول کششی به‌طور مداوم با افزودن نانوذرات زیاد می‌شود ولی افزایش مدول در ابتدای محدوده نسبت به انتها بیشتر است.

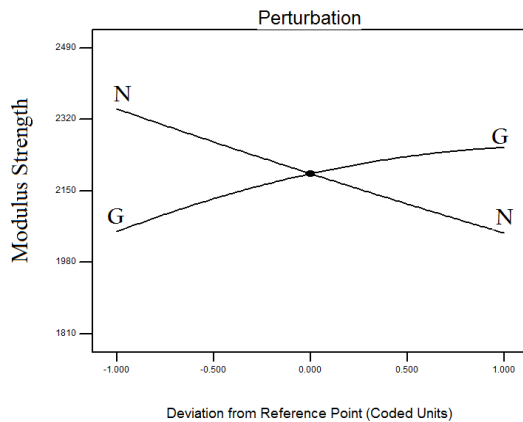
جدول ۴. آنالیز واریانس برای مدول کششی

پارامترها	مجموع مربعات	درجه آزادی	مربعات اصلی	تست فیشر	ضریب پی
رابطه	$۴/۳ \times ۱۰^۵$	۵	۸۶۰۷۶	۵۳/۹۸	۰/۰۰۰۲
N	$۲/۶ \times ۱۰^۵$	۱	$۲/۶ \times ۱۰^۵$	۱۶۳/۷۳	< ۰/۰۰۰۱
G	$۱/۳ \times ۱۰^۵$	۱	$۱/۳ \times ۱۰^۵$	۷۵/۲۶	۰/۰۰۰۳
N×G	۱۱۰۲۵	۱	۱۱۰۲۵	۶/۹۱	۰/۰۴۶۶
N^2	۸۲۲	۱	۸۲۲	۰/۵۲	۰/۵۰۵۴
G^2	۲۷۶۴۵	۱	۲۷۶۴۵	۱۷/۳۴	۰/۰۰۸۸
باقیمانده ^۱	۷۲۷۹/۲	۵	۱۵۹۴		
عدم تناسب ^۲	۷۳۵۶	۳	۲۴۵۲	۷/۹۵	۰/۱۱۳۷
ضریب همبستگی تعدیل یافته = ۰/۹۶۹۳		ضریب همبستگی = ۰/۹۸۱۸			
ضریب همبستگی پیش‌بینی = ۰/۸۶۴۳					

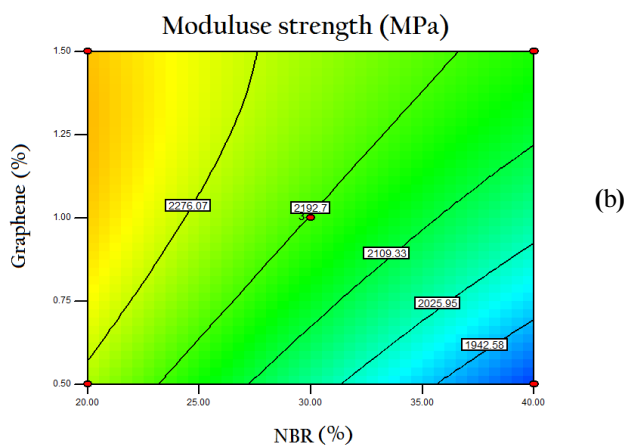
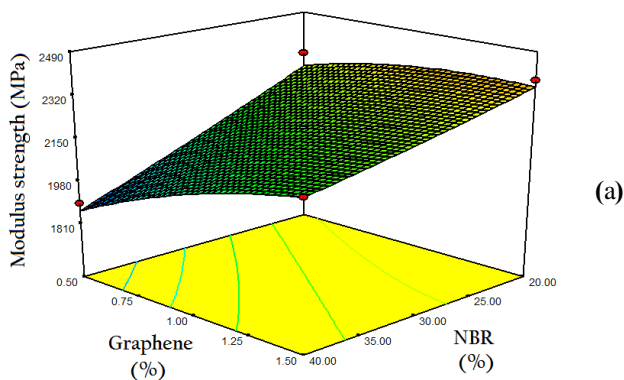
تأثیر متقابل درصد نیتریل و گرافن بر مدول کششی در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش گرافن تا ۲ درصد در درصدهای مختلف نیتریل مدول کششی به‌طور مداوم افزایش می‌یابد و بیشترین مدول کششی در گرافن ۲ درصد و ۲۰ درصد نیتریل برابر ۲۳۵۴ MPa است. نتایج نشان می‌دهد که در درصدهای پایین نانوذرات گرافن، افزایش مقدار NBR باعث کاهش بیشتر مدول خواهد شد؛ به‌طوری که در ۰/۵ درصد گرافن با افزایش NBR از ۲۰ تا ۴۰ درصد، مدول از ۲۲۲۹ به ۱۸۵۹ MPa خواهد رسید در حالی که برای ۱/۵ درصد گرافن، افزایش NBR در این محدوده باعث کاهش مدول از ۲۳۵۴ به ۲۱۶۴ MPa خواهد شد.

¹ Residual

² Lack of Fit



شکل ۱. تأثیر پارامترهای فرایند بر مدول کششی



شکل ۲. نمودار (a) سه بعدی و (b) دو بعدی اثر برهمکنش N و G بر مدول کششی

سختی

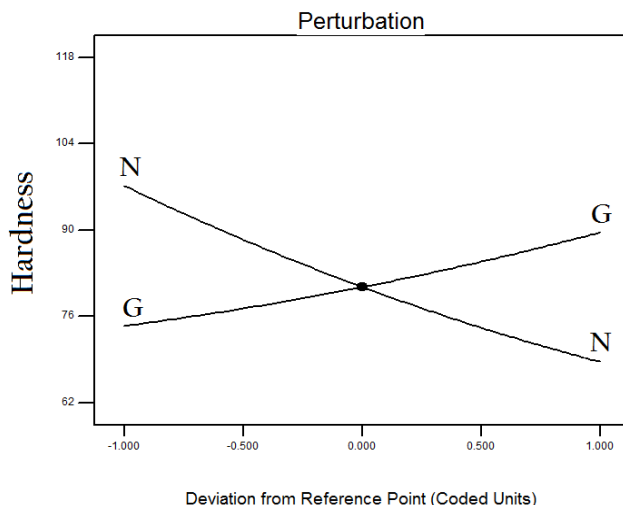
از جدول آنالیز واریانس (جدول ۵) به‌دست‌آمده برای سختی مشاهده می‌شود که تمامی پارامترها، توان دوم آن‌ها و ضرب پارامترهای $G \times N$ دارای ضریب پی کمتر از ۰/۰۵ می‌باشند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این پارامترها بر سختی موثر است و در رابطه ریاضی وجود خواهند داشت. براساس جدول ۵، ضریب همبستگی یا ضریب همبستگی تعدیل‌یافته برای سختی به‌ترتیب برابر ۹۹ و ۹۸ درصد است که این مقادیر نشان می‌دهد روابط به‌دست‌آمده تطابق زیادی با نقاط آزمایش دارند؛ بنابراین رابطه تجربی نهایی که می‌توان از آن برای پیش‌بینی سختی در محدوده پارامترها استفاده کرد عبارتند از:

$$\text{سختی} = 101 - 1/65 \times G + 39/5 \times N - 1/0.5 \times G \times N + 0/0.2 \times N^2 + 5/0.6 \times G^2 \quad (2)$$

همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است افزایش درصد گرافن باعث افزایش سختی می‌شود در حالی که افزایش درصد نیتریل، سختی را کاهش می‌دهد. دلیل این امر، نرم‌تر بودن فاز الاستومر نسبت به زمینه و همچنین خواص ذاتی الاستومر که رفتاری مانند لاستیک طبیعی دارد و قابلیت کشسانی بالا و مدول کمی از خود نشان می‌دهد [۲۰]. افزایش گرافن در تمامی سطوح باعث افزایش سختی گردیده است که با توجه به مدول، استحکام، ساختار گرافن و محدودیت اعمالی آن بر حرکت زنجیره‌های پلیمری و نتایج به‌دست‌آمده از تحقیقات گذشته قابل تفسیر است [۲۰؛ ۲۱].

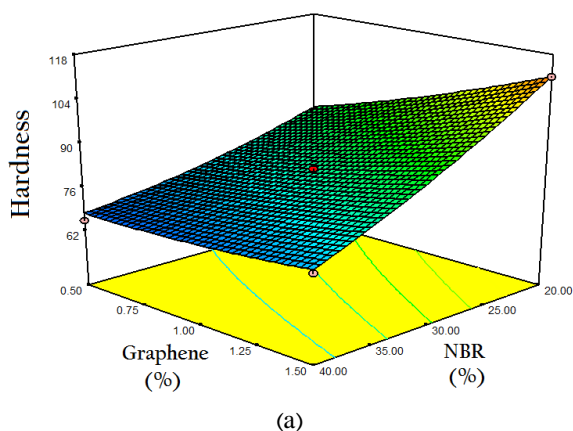
جدول ۵. آنالیز واریانس برای سختی

پارامترها	مجموع مربعات	درجه آزادی	مربعات اصلی	تست فیشر	ضریب پی
رابطه	۳۳۲۹/۵	۵	۶۶۵/۹۱	۱۹۴/۱۰	<۰/۰۰۰۱
N	۲۴۳۶/۷	۱	۲۴۳۶/۷	۷۱۰/۲۸	<۰/۰۰۰۱
G	۶۹۰/۰۸	۱	۶۹۰/۰۸	۲۰۱/۱۵	<۰/۰۰۰۱
$N \times G$	۱۱۰/۲۵	۱	۱۱۰/۲۵	۳۲/۱۴	۰/۰۰۲۴
N^2	۸۸/۵۱	۱	۸۸/۵۱	۲۵/۸۰	۰/۰۰۳۸
G^2	۳۰/۹۶	۱	۳۰/۹۶	۹/۰۲	۰/۰۳۰۰
باقیمانده	۱۷/۱۵	۵	۳/۴۳		
عدم تناسب	۱۶/۴۹	۳	۵/۵	۱۶/۴۹	۰/۰۵۷۷
ضریب همبستگی تعدیل‌یافته = ۰/۹۸۹۷			ضریب همبستگی = ۰/۹۹۴۹		
ضریب همبستگی پیش‌بینی = ۰/۹۶۲۷					

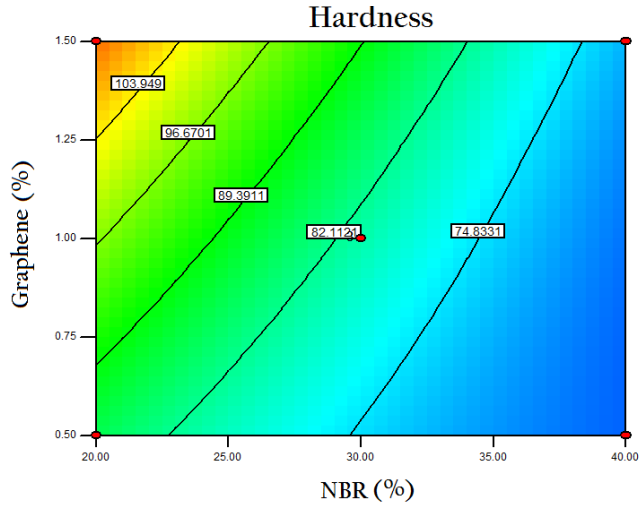


شکل ۳. تأثیر پارامترهای فرایند بر سختی

شکل ۲، نشانگر تغییرات سختی نانوکامپوزیت به‌ازای تغییرات سطوح مختلف دو متغیر، الاستومر نیتریل و نانوذرات تقویت‌کننده گرافن می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در تمامی سطوح نیتریل، افزایش گرافن سبب افزایش سختی می‌شود که با توجه به تأثیر گرافن بر کوچک‌تر شدن ذرات لاستیک و پراکندگی بهتر در زمینه قابل تفسیر است و مطابق نتایج به‌دست‌آمده از تحقیقات گذشته است [۲۲]. از سطح پاسخ مورد مطالعه می‌توان نتیجه‌گیری کرد که بیشترین سختی در گرافن ۱/۵ درصد و درصد نیتریل ۲۰ درصد به‌دست می‌آید و مقدار آن برابر ۱۱۱ است.



(a)

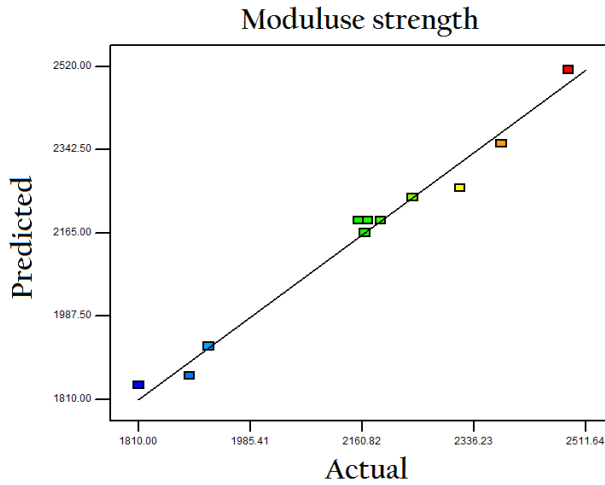


(b)

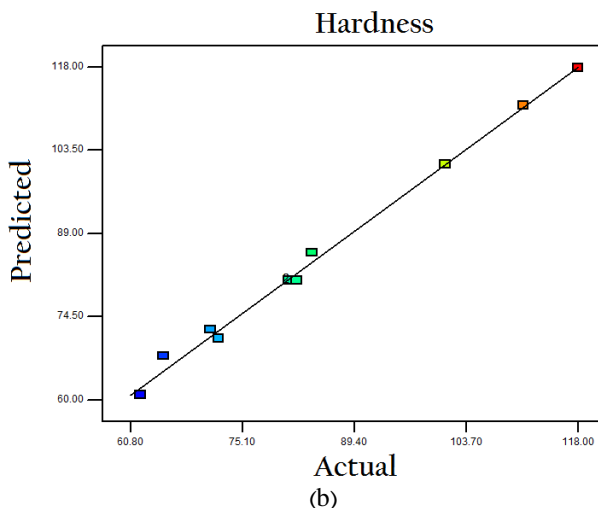
شکل ۴. نمودار (a) سه بعدی و (b) دو بعدی اثر برهمکنش N و G بر سختی

اعتبارسنجی داده‌ها

شکل ۵ نمودار مقایسه‌ای بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده مدول کششی و سختی را نشان می‌دهد و همان‌طور که مشاهده می‌شود رابطه ۱ و ۲ به ترتیب در محدوده مورد آزمایش پیش‌بینی خوبی از مدول کششی و سختی را خواهد داشت چون نقاط مشخص‌کننده همگی در اطراف خط 45° قرار دارند [۲۳]. برای مشخص کردن اعتبار ۱ و ۲، سه آزمایش در حالت‌های به غیر از آزمایش‌های جدول ۳ انجام شد که مقایسه مقادیر واقعی به دست آمده با پیش‌بینی شده توسط روابط ۱ و ۲ نشان داد که خطا زیر ۵ درصد خواهد بود (جدول ۶).



(a)



شکل ۵. نمودار مقدار واقعی به مقدار پیش‌بینی برای (a) مدول کششی و (b) سختی

جدول ۶. اعتبارسنجی نتایج

خطا %	پیش‌بینی	مدول کششی (واقعی)		G (%)	N (%)
		سختی (واقعی)			
۱/۵	۲۳۴۴	۲۳۸۰		۱	۲۰
۴/۰	۹۷/۱	۹۳/۴			
۲/۳	۲۲۵۲	۲۳۰۷		۱/۵	۳۰
۴/۵	۸۹/۵	۸۵/۶			
۳/۶	۲۰۴۹	۱۹۷۶		۱	۴۰
۱/۷	۶۸/۶	۶۹/۸			

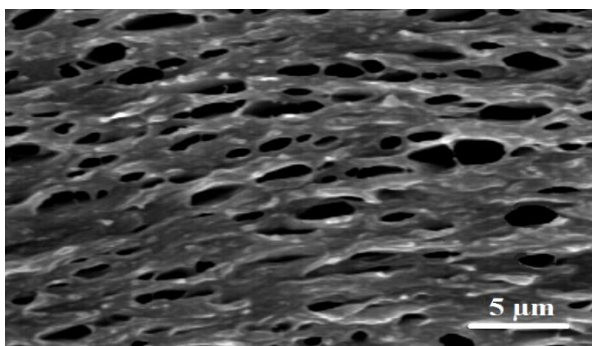
ریزساختار

با توجه به اینکه خواص مکانیکی ترموپلاستیک الاستومر نانوکامپوزیت‌ها وابسته به توزیع، اندازه و شکل هر دو فاز لاستیکی و ترموپلاستیکی است؛ بنابراین در اولین فاز قطر متوسط (D_n) ذرات فاز NBR با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید:

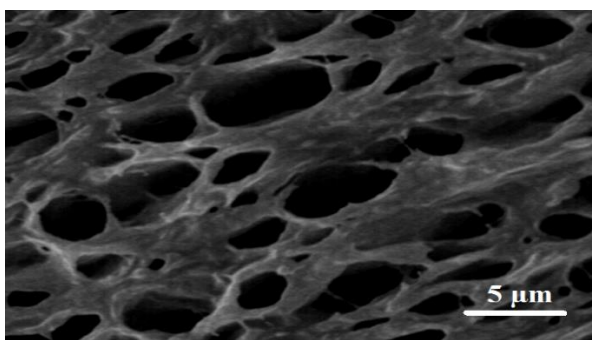
$$D_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} \quad (3)$$

در این روابط N_i تعداد ذرات است که دارای قطر معادل D_i هستند. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود با افزایش فاز لاستیک NBR از ۲۰ تا ۴۰ درصد اندازه فاز لاستیک از ۱/۹۸ به ۴/۳۵ میکرومتر افزایش یافته است و از طرفی با افزایش گرافن از ۰/۵ به ۱/۵ درصد، اندازه فاز لاستیک از ۴/۳۵ به ۲/۹۸ میکرومتر کاهش یافته است. طبق تحقیقات گذشته، افزایش درصد نانوذرات اضافه شده به فاز پایه کامپوزیت برپایه PA۶/NBR، باعث کوچک‌تر شدن

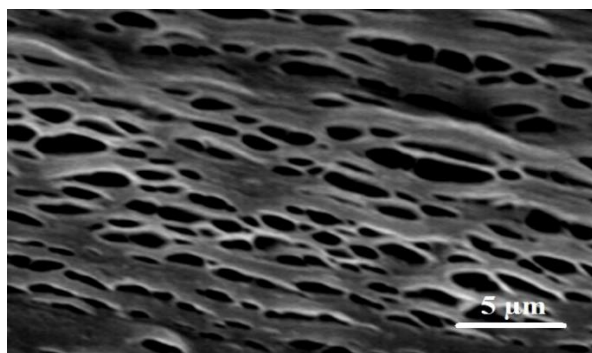
اندازه فاز لاستیک می‌شود. با کوچک‌تر شدن فاز لاستیک سطح تماس و برهم‌کنش ذرات لاستیک با فاز ماتریس PA۶ بیشتر می‌شود که این خود عاملی برای افزایش استحکام و مدول خواهد بود [۲۴].



(a)



(b)



(c)

شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از اندازه ذرات NBR در (a) نمونه ۵/۵ PN۲۰G، (b) نمونه ۵/۵ PN۴۰G، (c) نمونه ۵/۵ PN۴۰G

نتیجه گیری

در این تحقیق، ترموپلاستیک الاستومر PA۶/NBR تقویت شده با نانوصفحات گرافن (GNP) تولید شد که تأثیر مقدار گرافن و درصد NBR بر خواص مکانیکی (مدول کششی و سختی) و ریزساختار بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار گرافن مدول کششی افزایش می‌یابد؛ به طوری که با افزودن ۲ درصد گرافن به ترموپلاستیک الاستومر PA۶/NBR با ۳۰ درصد لاستیک مدول از ۱۸۱۰ MPa به ۲۲۴۰ MPa خواهد رسید. همچنین با افزایش مقدار NBR در نانوکامپوزیت، مدول کششی کاهش می‌یابد؛ به طوری که در نانوکامپوزیت PA۶/NBR با ۱ درصد گرافن، با افزایش NBR از ۱۰ تا ۵۰ درصد مقدار مدول کششی ۲۲ درصد کاهش می‌یابد. نتایج به دست آمده از آزمون سختی نشان داد که با افزودن گرافن تا ۲ درصد به PA۶/NBR با ۳۰ درصد لاستیک، سختی به مقدار ۴۰ درصد افزایش می‌یابد در حالی که با افزایش مقدار NBR از ۱۰ تا ۵۰ درصد مقدار سختی از ۱۱۸ shore A به ۶۲ shore A می‌رسد. با توجه به نتایج به دست آمده از بهینه‌سازی، در محدوده طراحی آزمایش، بیشترین مدول کششی و سختی در گرافن ۲ درصد و ۲۰ درصد نیتریل به ترتیب برابر ۲۲۵۴ MPa و ۱۱۱ shore A است. با افزایش فاز لاستیک از ۲۰ تا ۴۰ درصد، اندازه فاز لاستیک از ۱/۹۸ به ۴/۳۵ میکرومتر، افزایش و از طرفی با افزایش گرافن از ۰/۵ به ۱/۵ درصد، اندازه فاز لاستیک از ۴/۳۵ به ۲/۹۸ میکرومتر کاهش یافته است.

References

- [1] Azdast, T., & Hasanzadeh, R. (2018). Tensile and morphological properties of microcellular polymeric nanocomposite foams reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *International Journal of Engineering*, 31(3), 504-510.
- [2] Fakirov, S. (2006). *Handbook of condensation thermoplastic elastomers*. John Wiley & Sons. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527606610>
- [3] Amin, S., & Amin, M. (2011). Thermoplastic elastomeric (TPE) materials and their use in outdoor electrical insulation. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 29(1), 30-115.
- [4] Lim, S.-H., Dasari, A., Yu, Z.-Z., Mai, Y.-W., Liu, S., & Yong, M. S. (2007). Fracture toughness of nylon 6/organoclay/elastomer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 67(14), 2914-2923. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.05.007>
- [5] Yasemian, A. R. (2018). Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles and Evaluation of the Effect of Concentration on Magnetic Hyperthermia. *Karafan Quarterly Scientific Journal*, 15(44), 127-136.
- [6] Asadi Boroojeni, B., & Mozafari Vanani, L. (2020). The effect of tool geometry on the tensile strength of polypropylene Components Welded by Friction Stir Welding Method. *Karafan Quarterly Scientific Journal*, 17(1), 143-155. <https://doi.org/10.48301/kssa.2020.112761>
- [7] Fagundes, E., & Jacobi, M. A. (2012). PA/NBR TPVs: crosslink system and properties. *Polímeros*, 22(2), 206-212. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000021>
- [8] Mahallati, P., Arefazar, A., & Naderi, G. (2010). Thermoplastic elastomer nanocomposites based on PA6/NBR. *International Polymer Processing*, 25(2), 132-138. <https://doi.org/10.3139/217.2311>
- [9] Mehrabzadeh, M., & Delfan, N. (2000). Thermoplastic elastomers of butadiene-acrylonitrile copolymer and polyamide. Vi. Dynamic crosslinking by different systems. *Journal of applied polymer science*, 77(9), 2057-2066. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000829\)](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000829))

- [10] Taghizadeh, E., Naderi, G., & Razavi-Nouri, M. (2011). Effects of organoclay on the mechanical properties and microstructure of PA6/ECO blend. *Polymer Testing*, 30(3), 327-334. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.01.007>
- [11] Ghasemi, F. A., Daneshpayeh, S., Ghasemi, I., & Ayaz, M. (2016). An investigation on the Young's modulus and impact strength of nanocomposites based on polypropylene/linear low-density polyethylene/titan dioxide (PP/LLDPE/TiO₂) using response surface methodology. *Polymer Bulletin*, 73(6), 1741-1760. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1574-2>
- [12] Moghri, M., Zanjanijam, A. R., Seifi, L., & Ramezani, M. (2017). An investigation on rheological behavior of the PVC/NBR/Nanoclay nanocomposites by torque rheometry: the effects of formulation variables using response surface approach. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27(1), 264-273. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0682-x>
- [13] Nakhaei, M. R., Naderi, G., & Ebrahimpour, A. (2020). Mathematical modeling of mechanical properties of PA6/NBR/Clay Nanocomposites Fabrication using the Thermal Friction Stir Processing. *Journal of Science and Technology of Composites*, 7(2), 833-842. <https://doi.org/10.22068/jstc.2020.112864.1582>
- [14] Mostafapour, A., Akbari, A., & Nakhaei, M. (2017). Application of response surface methodology for optimization of pulsating blank holder parameters in deep drawing process of Al 1050 rectangular parts. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 91(1-4), 731-737. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9781-z>
- [15] Mostafapour, A., Naderi, G., & Nakhaei, M. R. (2018). Effect of process parameters on fracture toughness of PP/EPDM/nanoclay nanocomposite fabricated by novel method of heat assisted friction stir processing. *Polymer Composites*, 39(7), 2336-2346. <https://doi.org/10.1002/pc.24214>
- [16] Zhang, Y., Zhang, X., Yang, L., & Yu, X. (2019). Optimization design for downhole dynamic seal based on response surface method. *Advances in Mechanical Engineering*, 11(2), 1687814019828441. <https://doi.org/10.1177/1687814019828441>
- [17] Kumar, N., & Bandyopadhyay, A. (2017). Simulation of the Effects of Input Parameters on Weld Quality in Laser Transmission Welding (LTW) Using a Combined Response Surface Methodology (RSM)-Finite Element Method (FEM) Approach. *Lasers in Engineering (Old City Publishing)*, 36(4), 225-243.
- [18] Mamaghani Shishavan, S., Azdast, T., Mohammadi Aghdam, K., Hasanzadeh, R., Moradian, M., & Daryadel, M. (2018). Effect of different nanoparticles and friction stir process parameters on surface hardness and morphology of acrylonitrile butadiene styrene. *International Journal of Engineering*, 31(7), 1117-1122. <https://doi.org/10.5829/ije.2018.31.07a.16>
- [19] Paran, S. M. R., Naderi, G., Ghoreishy, M. H. R., & Dubois, C. (2018). Essential work of fracture and failure mechanisms in dynamically vulcanized thermoplastic elastomer nanocomposites based on PA6/NBR/XNBR-grafted HNTs. *Engineering Fracture Mechanics*, 200, 251-262. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2018.07.018>
- [20] Taghizadeh, E., Naderi, G., & Dubois, C. (2010). Rheological and morphological properties of PA6/ECO nanocomposites. *Rheologica acta*, 49(10), 1015-1027. <https://doi.org/10.1007/s00397-010-0476-3>
- [21] Paran, S. M. R., Naderi, G., & Ghoreishy, M. H. R. (2016). Effect of halloysite nanotube on microstructure, rheological and mechanical properties of dynamically

- vulcanized PA6/NBR thermoplastic vulcanizates. *Soft Materials*, 14(3), 127-139. <https://doi.org/10.1080/1539445X.2016.1157694>
- [22] Nakhaei, M. R., & Naderi, G. (2020). Modeling and Optimization of Mechanical Properties of PA6/NBR/Graphene Nanocomposite Using Central Composite Design. *International Journal of Engineering*, 33(9), 1803-1810. <https://doi.org/10.5829/ije.2020.33.09c.15>
- [23] Gaitonde, V. N., Karnik, S. R., & Davim, J. P. (2009). Some Studies in Metal Matrix Composites Machining using Response Surface Methodology. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 28(20), 2445-2457. <https://doi.org/10.1177/0731684408092375>
- [24] Esmizadeh, E., Irani, A., Naderi, G., Ghoreishy, M. H. R., & Dobiou, C. (2018). Effect of carbon nanotube on PA6/ECO composites: Morphology development, rheological, and thermal properties. *Journal of applied polymer science*, 135(12), 459-477. <https://doi.org/10.1002/app.45977>