

بررسی خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌های سه تایی پلی‌پروپیلن- پلی اتیلن خطی چگالی پایین- نانو ذرات اکسید تیتانیوم به کمک روش رویه پاسخ

سجاد دانش پایه

کارشناس ارشد، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

فرامرز آشنای قاسمی*

دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

اسماعیل قاسمی

استاد، گروه مهندسی مواد، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، ایران

چکیده

در این تحقیق، خواص مکانیکی، شامل استحکام کششی، مدول الاستیک، ازدیاد طول و استحکام ضربه ای نانوکامپوزیت‌های بر پایه آلایز پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن خطی چگالی پایین، تقویت شده با نانوذرات اکسید تیتانیوم بررسی شده است. برای طراحی آزمایش جهت تهیه ترکیبات از طرح Box-Behnken روش رویه پاسخ (RSM) استفاده شده است. بر اساس این طرح آزمایش ۱۵ نمونه شامل ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی نانو ذرات اکسید تیتانیوم ۳، ۰ و ۶ درصد وزنی عامل سازگار کننده و نیز ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد وزنی پلی‌اتیلن خطی چگالی پایین و عامل سازگارکننده‌ی استایرن- اتیلن- بوتیلن- استایرن (SEBS) توسط یک اکسترودر همسوگرد تهیه شدند. آزمون‌های مکانیکی کشش برای تعیین استحکام کششی، مدول الاستیسیته، ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه ای ترکیبات انجام شدند. مشاهده شد که با حضور نانو ذرات اکسید تیتانیوم مدول الاستیسیته نسبت به ترکیب پایه پلی‌پروپیلن/پلی‌اتیلن خطی چگالی پایین ۷ درصد افزایش، اما استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی کاهش می‌یابد. استحکام ضربه ای ترکیبات با حضور نانو ذرات اکسید تیتانیوم در حدود ۵ درصد افزایش می‌یابد. همچنین بر اساس روش رویه پاسخ سطح مدل‌هایی جهت پیش‌بینی خواص مکانیکی ارائه گردید. **واژه‌های کلیدی:** خواص مکانیکی، پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن خطی چگالی پایین، نانوذرات اکسید تیتانیوم، روش رویه پاسخ.

Mechanical Properties of Nanocomposites Based on Polypropylene-linear Low Density Polyethylene-titanium Dioxide Nano Particles by Response Surface Methodology

S. Daneshpayeh

Mechanical Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran

F. Ashenai Ghasemi

Mechanical Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran

I. Ghasemi

Mechanical Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran

Abstract

In this study, mechanical and thermal properties of nanocomposites based on polypropylene/ linear low density polyethylene/ nano titanium dioxide (PP/LLDPE/TiO₂) were studied. Experiments were designed according to Box-Behnken response surface methodology (RSM) to screen out significant factors from linear low density polyethylene (LLDPE), styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) and titanium dioxide nano particles (TiO₂). The samples were produced using a co-rotating twin screw extruder including 0,2,4 Wt.% of nano particles, 20,40,60 Wt.% of LLDPE and 0,3,6 Wt.% styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) as compatibilizer. Tensile properties (modulus, tensile strength and elongation at break) and impact resistance were evaluated. The results showed that modulus was increased by 7% with addition of nano particles in comparison to PP/LLDPE. In addition, impact resistance was increased by 5% and tensile strength and elongation at break were decreased. Some models also presented using the response surface for predicting the mechanical properties.

Keywords: Mechanical properties •Polypropylene, Low linear density polyethylene, Titanium dioxide nanoparticles, Response surface methodology.

۱-مقدمه

مختلفی از پلی‌اتیلن‌ها مانند، پلی‌اتیلن چگالی پایین (LDPE)، پلی‌اتیلن چگالی بالا (HDPE) و پلی‌اتیلن خطی چگالی پایین (LLDPE) برای اصلاح خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌پروپیلن (PP) بکار گرفته شده‌اند [۳]. از دیگر برتری‌های نانوکامپوزیت‌های

پلیمرهای تقویت شده با نانوذرات معدنی، یکی از مهمترین طبقه از نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری هستند. این نانوکامپوزیت‌ها خواص فوق‌العاده‌ای مانند خواص مکانیکی بالا، نفوذپذیری کم و پایداری حرارتی، نسبت به ساختارهای معمولی مشابه دارند [۱-۲]. انواع

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: f.a.ghasemi@srttu.edu

پلیمری می‌توان به فرآیندپذیری آسان، تنوع روشهای ساخت و سبکی آن‌ها اشاره نمود [۴]. هدف از افزودن پرکننده‌های غیرآلی به پلیمرها، بهبود خواص کاربردی آنها مانند سفتی، پایداری ابعادی، سختی و چقرمگی‌شان است [۵-۷]. خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری به اندازه، شکل، بارگذاری، پیوند بین‌فازی و پراکندگی پرکننده‌ها بستگی دارد [۸-۹].

پلی‌پروپیلن یکی از مرسوم‌ترین پلیمرهاست که به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرآیندپذیری خوب، خواص مکانیکی نسبتاً بالا، قابلیت بازیافت آسان و هزینه پایین، دامنه‌ی وسیعی از کاربردها مانند کالاهای خانگی، بسته‌بندی‌ها و صنایع اتومبیل‌سازی را برای پلی‌پروپیلن به وجود آورده است [۱۰-۱۱]. پلی‌پروپیلن در کنار خواص خوبی که دارد، استحکام ضربه (به خصوص در دمای پایین) و مدول یانگ پایینی دارد که تا حدی کاربرد آن را محدود کرده است [۱۲-۱۴].

دو راه برای اصلاح و بهبود خواص پلیمرها وجود دارد:

(۱) ترکیب آنها با سایر پلیمرها (آلیاژسازی پلیمری).

(۲) افزودن انواع مناسب تقویت‌کننده‌ها در آن [۸].

آمیزه‌های پلی‌پروپیلن/ پلی‌اتیلن از جمله ترکیبات پلیمری هستند که به وسیله محققان مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۵-۱۷]. PP و LLDPE به صورت عملی در هم مخلوط می‌شوند ولی امتزاج پذیر نیستند و معمولاً خواص ضعیفی را ارائه می‌دهند. استفاده از یک عامل سازگار کننده امتزاج پذیری را دو پلیمر را تقویت می‌کند. یکی از اهداف آلیاژکردن پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن، افزایش استحکام ضربه PP، به‌ویژه در دماهای پایین است [۱۸].

یکی از راه‌های بهبود و اصلاح خواص پلیمرها، افزودن ذرات غیرآلی به آنهاست [۱]. با افزودن مقدار کمی از پرکننده‌ها، به‌ویژه در مقیاس نانو و تشکیل نانوکامپوزیت‌های پلیمری، می‌توان افزایش چشمگیری در استحکام ضربه و کششی آنها ایجاد کرد. استفاده از پرکننده‌های غیرآلی ابزاری مناسب برای بهبود سفتی، چقرمگی، سختی، مقاومت شیمیایی و پایداری ابعادی PP است [۱۰]. البته باید اشاره کرد که کلوخه‌شدن پرکننده و به دنبال آن پراکندگی نامناسب آن در ماتریس پلیمری، منجر به خواص مکانیکی ضعیف در مواد نانوکامپوزیت می‌شود [۱۹-۲۰]. مسئله دیگر، کاهش استحکام ضربه، بدلیل سفتی مواد غیرآلی است. محققان برای رفع این مشکل از مواد الاستومری نرم جهت افزایش چقرمگی نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌کنند [۲۱-۲۲].

در میان پرکننده‌های معدنی مختلفی که برای بهبود خواص پلیمرها بکار می‌روند، کربنات کلسیم [۱۶-۲۳]، $(CaCO_3)$ ، اکسید روی (ZnO) [۲۴] و اکسید تیتانیوم [۱۲-۲۵]. بیشترین استفاده را دارند. اخیراً برخی محققان بهبود خواص مکانیکی پلیمرهای پر شده با ذرات TiO_2 به شکل نانوکامپوزیت و میکروکامپوزیت‌های دوتایی با فرآیند اختلاط مذاب را گزارش کرده‌اند [۶].

گاریسا و همکارانش [۲] در سال ۲۰۰۴ با افزودن نانو ذرات سیلیکا (SiO_2) به ماتریس پلیمری PP، افزایش ۳۰ درصدی مدول یانگ و ۶۸ درصدی استحکام ضربه را گزارش کرده‌اند. سلوین و همکارانش [۴] در سال ۲۰۰۳ ذرات TiO_2 را به ماتریس پلیمری پلی‌استایرن افزودند و مشاهده کردند که مدول یانگ و استحکام کششی این پلیمر

افزایش می‌یابد. سیریرات و همکارانش [۵] در سال ۲۰۰۹ با افزودن نانو ذرات TiO_2 به PP، افزایش مدول یانگ، استحکام کششی و استحکام ضربه PP را به ازای مقادیر کم نانو ذرات TiO_2 حدود ۱ درصد وزنی گزارش کردند. آلتان و همکارش [۲۱] در سال ۲۰۱۰ ابتدا نانوذرات TiO_2 را با کمک SEBS-g-MA مخلوط کرده و سپس آنها را با ماتریس پلیمری PP، توسط فرآیند اختلاط مذاب ترکیب کردند. نتایج حاصل، افزایش استحکام کششی و مدول یانگ (به‌ازای ۳ درصد وزنی) و کاهش استحکام ضربه ماتریس پلیمری PP را نشان داد.

مطالعه رفتار آلیاژهای پلیمری تقویت شده با پرکننده‌های صلب جهت حاصل شدن نانوکامپوزیت‌های سه‌تایی ایده ای نسبتاً جدید است [۲۶]. در نانوکامپوزیت‌های سه‌تایی نیز مانند نانوکامپوزیت‌های دوتایی، استحکام کششی و ضربه نانوکامپوزیت حاصل، به‌ازای افزودن مقادیر کمی از پرکننده‌ها بهبود می‌یابد. از تشکیل نانوکامپوزیت‌های سه‌تایی یا سه‌فازی، یک سامانه شامل ماتریس پلیمری، الاستومر و پرکننده ایجاد می‌شود که می‌تواند ماده مناسبی برای بسیاری از کاربردهای مهندسی باشد [۲۰].

لیو و همکارانش [۲۷] در سال ۲۰۰۵ با افزودن نانو ذرات TiO_2 به آمیزه‌های LLDPE/LDPE متوجه شدند که به دلیل اثر تقویت‌کنندگی نانو ذرات مذکور، افزودن تا ۳ درصد وزنی نانوذرات، استحکام کششی ترکیبات مذکور را افزایش می‌دهد. همچنین ابوقالیا و همکارانش [۲۰] در سال ۲۰۱۰ با افزودن نانو ذرات کربنات کلسیم به ترکیبات پایه PP/LLDPE، به طور کلی بهبود خواص مکانیکی ترکیبات PP/LLDPE را گزارش کرده‌اند.

آشنای قاسمی و همکارانش [۲۸] نیز تأثیر حضور همزمان نانوذرات کربنات کلسیم و پلی‌پروپیلن پیوند شده با انیدرید مالئیک-PP-g-MA) بر روی استحکام ضربه و مدول یانگ PP را به صورت تجربی بررسی کردند. آنها تأثیر اصلاح سطح نانوذرات و همچنین حضور-PP-g-MA در چگونگی پراکندگی نانوذرات کربنات کلسیم در ماتریس PP، با استفاده از میکروسکوپ FESEM بررسی نمودند. نتایج آنها نشان داد که اصلاح سطحی نانوذرات کربنات کلسیم و حضور-PP-g-MA تأثیر بسزایی در بهبود توزیع و پراکندگی نانوذرات در ماتریس PP دارد. نیز آنکه، افزودن نانوذرات کربنات کلسیم موجب بهبود استحکام ضربه و مدول یانگ PP شده، اما افزودن PP-g-MA باعث افزایش استحکام ضربه و کاهش مدول یانگ می‌شود.

در تحقیق حاضر نانوکامپوزیت پایه پلی‌پروپیلن/ پلی‌اتیلن خطی با چگالی کم/ دی‌اکسید تیتان به روش اختلاط مذاب در یک اکسترودر دو مارپیچه هم‌سوگرد تهیه گردید. درصدهای وزنی مختلفی از نانو ذرات (۲، ۴، ۶)، عامل سازگارکننده (۳، ۶) و پلی‌اتیلن (۲۰، ۴۰ و ۶۰) در ماتریس پلی‌پروپیلن استفاده شده است. آنگاه تأثیر این سه عامل در قالب تغییرات خواص مکانیکی، شامل مدول الاستیسیته، استحکام کششی، درصد ازدیاد طول و استحکام ضربه ای به کمک نرم افزار Mini Tab در طرح Box-Behnken روش رویه پاسخ (RSM) بررسی شد و یک مدل جهت بررسی خواص مکانیکی ارائه گردید.

۲- تجربی

۲-۱- مواد

در تحقیق حاضر از پلی پروپیلن با نام تجاری PP-Z30S با شاخص جریان مذاب $25 \text{ gr}/10 \text{ min}$ محصول شرکت پتروشیمی اراک (ARPC) استفاده شده است. نیز از پلی اتیلن خطی چگالی پایین با نام تجاری LLDPE-0209 با شاخص جریان مذابی برابر با $10 \text{ gr}/10 \text{ min}$ محصول شرکت پتروشیمی اراک استفاده گردیده است. استایرن-اتیلن/بوتیلن-استایرن (SEBS) که یک پلیمر با نام تجاری کراتون است به عنوان عامل سازگارکننده مورد استفاده قرار گرفته است و نانوذرات تیتانیوم دی اکسید با ساختار بلوری روتایل و اندازه متوسط 30 nm خریداری شده از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان به عنوان پرکننده مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- طراحی آزمایش به کمک Box-Behnken

با مشخص شدن مقادیر مواد مورد نظر بر حسب درصد وزنی، طراحی آزمایش به کمک طرح Box-Behnken انجام شد. بر این اساس تعداد ترکیبات و حالات مختلف استفاده از درصد های وزنی مواد مشخص شد. برای بررسی خواص کششی و حاصل از طرح Box-Behnken مواد باید در ۱۵ حالت مختلف با هم ترکیب شدند که نتایج آن در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- حالت های مختلف ترکیبات بر حسب درصد وزنی

شماره ترکیب	LLDPE (wt%)	TiO ₂ (wt%)	SEBS (wt%)
۱	۲۰	۰	۳
۲	۲۰	۴	۳
۳	۶۰	۰	۳
۴	۶۰	۴	۳
۵	۴۰	۰	۰
۶	۴۰	۴	۰
۷	۴۰	۰	۶
۸	۴۰	۴	۶
۹	۲۰	۲	۰
۱۰	۶۰	۲	۰
۱۱	۲۰	۲	۶
۱۲	۶۰	۲	۶
۱۳	۴۰	۲	۳
۱۴	۴۰	۲	۳
۱۵	۴۰	۲	۳

۲-۳- تهیه نمونه ها

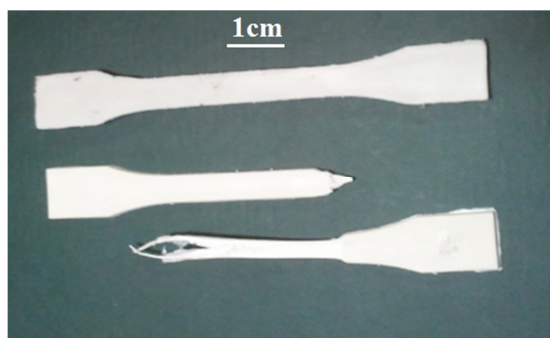
پس از آماده شدن مواد اولیه، می بایست در ۱۵ حالت مختلف مطابق با جدول ۱ با همدیگر ترکیب می شدند. جهت حصول حداقل ۵ نمونه از هر ترکیب یک حالت فیزیکی اولیه ۴۰۰ گرمی در نظر گرفته شد.

بنابراین مواد در ۱۵ حالت به صورت فیزیکی با همدیگر ترکیب شدند. سپس توسط یک اکسترودر همسوگرد (ZSK20) با محدوده دمای ۱۷۰ تا ۱۹۰ درجه سانتی گراد و سرعت حرکت پیچ های 250 rpm به صورت گرانول با همدیگر ترکیب نهایی شدند.

از گرانول آماده شده برای تهیه دست کم ۵ نمونه ای انجام آزمون مکانیکی کشش بر اساس استاندارد ASTM-D638 (با ابعاد $3 \times 19 \times 165 \text{ mm}^3$) و ضربه بر اساس استاندارد ASTM-D256 (با ابعاد $6 \times 35 \times 12 \times 7 \times 63 \times 5 \text{ mm}^3$) از هر ترکیب، به وسیله ای یک دستگاه قالب گیری تزریقی (ایمن ماشین) با توزیع دمایی ۱۹۰-۲۰۰-۲۱۰ درجه ای سانتی گراد، سرعت بارگیری ۴۵ rpm، فشار تزریق ۹۰ bar و زمان سرمایش ۴۰ s، استفاده شد.

۲-۴- روش های انجام آزمون های مکانیکی

برای انجام آزمون کشش از دستگاه زویک/رول مدل Z100 ساخت آلمان استفاده شد. این آزمون در دمای اتاق و با سرعت فک متحرک 50 mm/min و تعداد ۵ تکرار از هر ترکیب انجام شد. کشش نمونه تا زمان گسیختگی کامل آنها ادامه پیدا می کرد. نتیجه ای نهایی حاصل از آزمون کشش برای هر ترکیب از میانگین ۵ عدد ناشی از ۵ تکرار بدست آمد. مدول الاستیسیته نمونه ها از نتیجه ای نهایی حاصل از آزمون کشش برای هر ترکیب از میانگین ۵ عدد ناشی از ۵ تکرار بدست آمد. آزمون کشش نمونه ها بر اساس استاندارد ASTM-D638 انجام شد. در شکل ۱ یک نمونه قبل و بعد از انجام آزمون کشش نشان داده شده است.



شکل ۱- یک نمونه قبل و بعد از آزمون کشش

تصاویر سطح شکست نمونه های شکسته شده در نیتروژن مایع جهت مشاهده نحوه پراکندگی نانوذرات TiO₂ در ماتریس دوفازی، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با نام وگاتسکان (VEGATESCAN) ساخت کشور چک تهیه شد (سطح شکست نمونه ها به کمک طلا به ضخامت حدود ۱۰ میکرومتر روکش دهی شده بودند).

آزمون ضربه به روش آیزود فاق دار توسط دستگاه رزیل ایمپکتور ساخت شرکت CEAST کشور ایتالیا با وزنه ۷/۵ ژول، در دمای اتاق، بر اساس استاندارد D256 و تعداد ۵ تکرار از هر ترکیب انجام شد. در شکل ۲ یک نمونه قبل و بعد از انجام آزمون ضربه نشان داده شده است.



شکل ۲- یک نمونه قبل و بعد از آزمون ضربه

۳- نتایج و بحث

۳-۱- استحکام کششی

همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است مقادیر P برای تمامی عوامل مستقل، تمامی مربعات و اثرات متقابل بین عوامل کمتر از ۰/۰۵ است و این بدین معنی است که تاثیر این عوامل با اطمینان ۹۵ درصد بر روی استحکام کششی معنی دار است.

جدول ۲- ضرایب معادله‌ی رگرسیون برای استحکام کششی

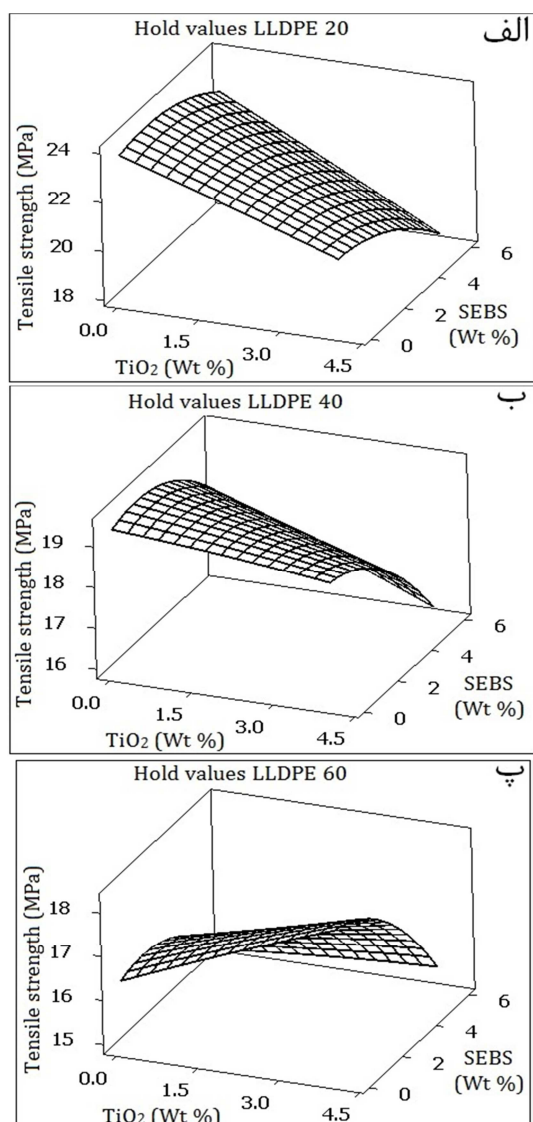
Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	۲۹/۷۹۷۹	۱/۳۴۶۳۴	۲۲/۱۳۲	۰/۰۰۰
TiO ₂ (X ₁)	-۲/۱۰۴۸	۰/۴۱۱۳۶	-۵/۱۱۷	۰/۰۰۴
LLDPE(X ₂)	-۰/۳۸۰۶	۰/۰۵۸۴۲	-۶/۵۱۶	۰/۰۰۱
SEBS(X ₃)	۰/۳۵۹۷	۰/۲۷۴۲۴	۱/۳۱۲	۰/۲۴۷
TiO ₂ *TiO ₂	۰/۲۰۰۱	۲۷/۰۶۸	۲/۹۳۱	۰/۰۳۳
LLDPE*LLDPE	۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۰۶۸	۴/۲۳۱	۰/۰۰۸
SEBS*SEBS	-۰/۰۳۵۲	۰/۰۳۰۳۴	-۱/۱۶۱	۰/۲۹۸
TiO ₂ *LLDPE	۰/۰۲۸۸	۰/۰۰۶۵۶	۴/۳۹۳	۰/۰۰۷
TiO ₂ *SEBS	-۰/۰۶۰۸	۰/۰۴۳۷۳	-۱/۳۹۱	۰/۲۲۳
LLDPE*SEBS	-۰/۰۰۷۵	۰/۰۰۴۳۷	-۱/۷۱۵	۰/۱۴۷

بدین ترتیب معادله رگرسیون برای پاسخ استحکام کششی به صورت زیر است:

$$Tensile = 29.7979 - 2.1048X_1 - 0.3806X_2 + 0.2001X_1^2 + 0.0029X_2^2 + 0.0288X_1X_2 \quad (1)$$

شکل ۳ رویه‌های حاصل از روش رویه پاسخ مربوط به تغییرات استحکام کششی در مقابل مقادیر مختلف نانو ذرات و عامل سازگار کننده در سطوح مختلف پلی اتیلن خطی چگالی پایین ترکیبات را نشان می دهد. می‌توان دید در حضور مقادیر مختلف پلی‌اتیلن خطی چگالی پایین، با افزایش مقدار نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید، استحکام کششی تغییرات متفاوتی را نشان می‌دهد. به گونه‌ای که در حضور مقدار ۲۰wt% از پلی‌اتیلن خطی چگالی پایین (شکل ۳ الف)، با افزودن مقدار نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید، استحکام کششی دچار کاهش چشمگیری می‌شود. این در حالی است که در حضور مقدار ۴۰wt% پلی‌اتیلن خطی چگالی پایین (شکل ۳ ب)، با افزودن مقدار نانو ذرات، استحکام کششی ابتدا دچار یک کاهش و سپس به‌ازای مقادیر بالای نانو ذرات یک افزایش جزئی پیدا می‌کند. اما در حضور ۶۰wt% پلی‌اتیلن

خطی چگالی پایین (شکل ۳ پ)، با افزایش مقدار نانو ذرات، استحکام کششی ابتدا دچار کاهش و سپس به ازای مقادیر بالای نانو ذرات افزایش می‌یابد.



شکل ۳- تغییرات استحکام کششی به ازای مقادیر ثابت LLDPE (الف) ۲۰wt%، (ب) ۴۰wt% و (پ) ۶۰wt%

به طور کلی در نبود نانو ذرات TiO₂، با افزودن LLDPE، استحکام کششی ترکیبات دچار کاهش چشمگیری شده است. LLDPE، یک پلیمر نرم تر و با استحکام کششی کمتر نسبت به PP است. بنابراین طبیعی است که افزودن آن به ماتریس PP موجب کاهش استحکام کششی ترکیبات شود. از مقایسه رویه های شکل ۳ مشاهده می‌شود که افزودن نانوذرات TiO₂ در یک درصد مشخص از LLDPE به ماتریس دو فازي PP/LLDPE، به دلیل برهم کنش ضعیف ذرات با ماتریس پلیمری، استحکام کششی ترکیبات کاهش می‌یابد و نیز به طور کلی با افزودن مقدار پلی‌اتیلن خطی چگالی پایین، استحکام کششی دچار کاهش می‌شود.

افزودن نانو ذرات TiO_2 به ماتریس پلیمری PP گزارش کرده‌اند، منطبق است [۲۱].

۲-۳- مدول الاستیک

همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است مقادیر P برای عوامل مستقل TiO_2 و LLDPE، مربع $\text{TiO}_2 * \text{TiO}_2$ ، $\text{TiO}_2 * \text{LLDPE}$ و $\text{LLDPE} * \text{LLDPE}$ اثرات متقابل بین عوامل $\text{TiO}_2 * \text{SEBS}$ کمتر از ۰/۰۵ است و این بدین معنی است که تاثیر این عوامل با اطمینان ۹۵٪ بر روی استحکام ضربه‌ای معنی‌دار است.

جدول ۳- ضرایب معادله‌ی رگرسیون برای مدول الاستیک

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	۳۱۰/۱۱۵	۱۶/۵۳۳۶	۱۸/۷۵۷	۰/۰۰۰
$\text{TiO}_2(X_1)$	۱۴/۹۷۶	۴/۷۳۶۴	۳/۱۶۲	۰/۰۱۳
$\text{LLDPE}(X_2)$	-۳/۳۸۰	۰/۸۲۷۶	-۴/۰۸۴	۰/۰۰۴
$\text{SEBS}(X_3)$	۱/۷۹۲	۱/۶۰۴۷	۱/۱۱۶	۰/۲۹۷
$\text{TiO}_2 * \text{TO}_2$	-۲/۳۸۵	۱/۰۱۹۸	-۲/۳۳۸	۰/۰۴۸
$\text{LLDPE} * \text{LLDPE}$	۰/۰۲۱	۰/۰۱۰۲	۲/۰۱۳	۰/۰۷۹
$\text{TiO}_2 * \text{SEBS}$	-۲/۰۴۲	۰/۳۵۵۱	-۳/۱۱۶	۰/۰۱۴

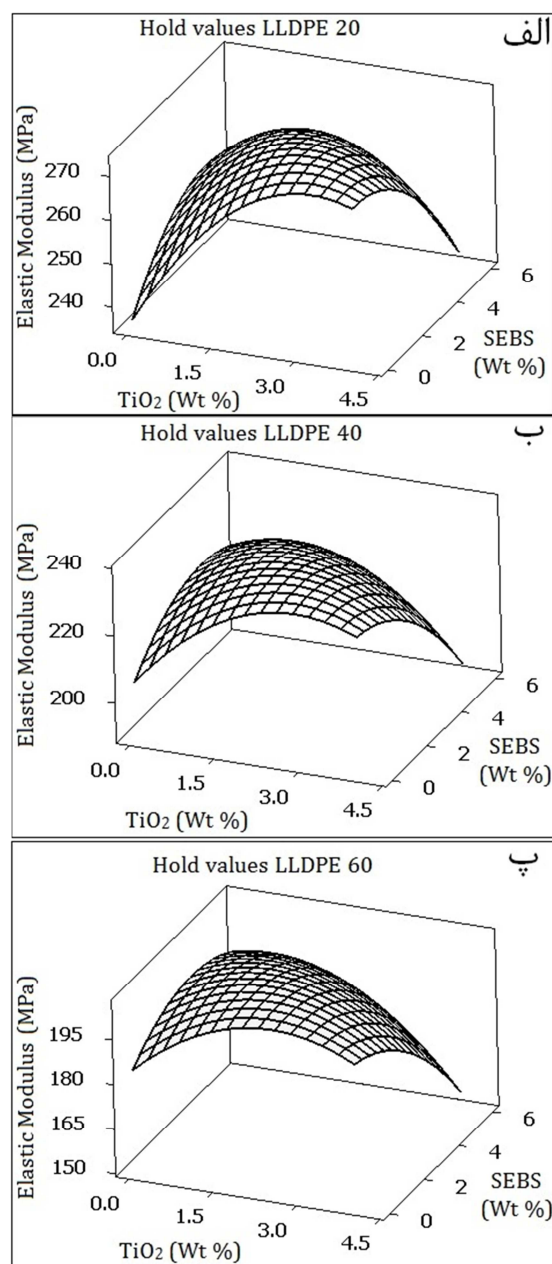
از آنجایی که مقدار P اثر مربع $\text{LLDPE} * \text{LLDPE}$ کمتر از ۰/۱ می‌باشد، بنابراین با اطمینان ۹۰٪ اثر این عامل بر روی مدول کششی معنی‌دار خواهد بود.

بنابراین معادله‌ی رگرسیون برای مدول الاستیک به صورت زیر است:

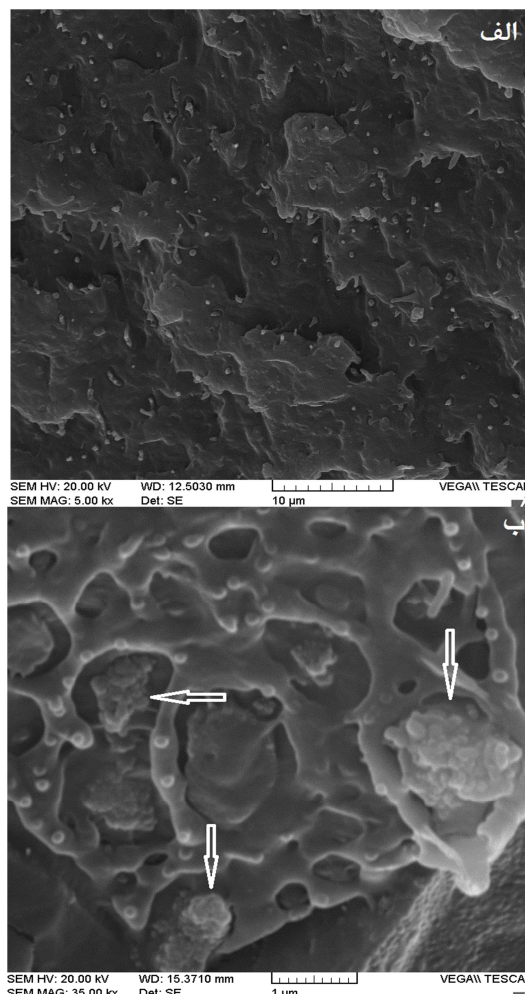
$$\text{Modulus} = 310.115 + 14.976X_1 - 3.380X_2 - 2.385X_1^2 + 0.021X_2^2 - 2.042X_1X_3 \quad (2)$$

شکل ۴ رویه‌های حاصل از روش رویه پاسخ مربوط به تغییرات مدول الاستیک در مقابل مقادیر مختلف نانو ذرات و عامل سازگار کننده در سطوح مختلف پلی اتیلن خطی چگالی پایین ترکیبات را نشان می‌دهد. حضور نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید بر رفتار عامل سازگارکننده SEBS موثر است و برعکس. به گونه‌ای که در نبود عامل سازگارکننده با افزایش مقدار نانوذرات مدول الاستیک افزایش می‌یابد. این درحالیست که در حضور مقادیر بالای عامل سازگارکننده با افزایش مقدار نانوذرات، بتدریج اثر افزایشی به اثر کاهشی مدول الاستیک تبدیل می‌شود. از طرف دیگر و در نبود نانو ذرات، همان‌گونه که در شکل ۴ الف مشاهده می‌شود، با افزودن مقدار عامل سازگارکننده، مدول الاستیک افزایش می‌یابد. اما درحضور مقادیر بالای نانو ذرات (۲wt% و ۴wt%)، با افزودن مقدار عامل سازگارکننده، مدول الاستیک کاهش می‌یابد. (شکل ۴ ب و پ)

افزودن حتی ۲ درصد وزنی از نانوذرات TiO_2 به ترکیبات PP/LLDPE، مدول الاستیسیته ترکیبات را افزایش می‌دهد. مدول کلی یک ترکیب همواره وابسته به مدول اجزا است، در حالی که استحکام کششی بیشتر وابسته به سطح مشترک است. دلیل این افزایش، پراکندگی خوب نانو ذرات با ۲ درصد وزنی (شکل ۵ الف) و به دنبال آن چسبندگی مناسب بین نانوذرات و ماتریس پلیمری است. این در حالی است که افزودن بیشتر از ۲ درصد وزنی نانوذرات TiO_2 تا ۴ درصد، مدول الاستیسیته ترکیبات را کاهش می‌دهد. دلیل این امر همانا تجمع و کلوخه شدن (شکل ۵ ب) درصد اضافی نانو ذرات در برخی از ترکیبات به صورت یک نقص عمل می‌کند و در نهایت مدول الاستیسیته ترکیبات را کاهش داده است. این نتیجه با یافته های آلتان و همکارش، که افزایش مدول الاستیک را در صورت



شکل ۴- تغییرات مدول الاستیک به ازای مقادیر ثابت LLDPE (الف) ۲۰wt% (ب) ۴۰wt% و (پ) ۶۰wt%



شکل ۵- الف) نمونه ی نانو کامپوزیتی شامل ۲ درصد وزنی نانو ذات تیتانیوم دی اکسید و ب) نمونه ی نانو کامپوزیتی شامل ۴ درصد وزنی نانو ذات تیتانیوم دی اکسید

۳-۳- ازدیاد طول تا پارگی

همانطور که در جدول ۴ نشان داده شده است، مقادیر P برای عوامل مستقل TiO_2 و LLDPE، و اثرات متقابل بین عوامل $TiO_2*LLDPE$ و TiO_2*SEBS کمتر از ۰/۰۵ است. این بدین معنی است که، تاثیر این عوامل با اطمینان ۹۵٪ بر روی ازدیاد طول تا پارگی معنی‌دار است.

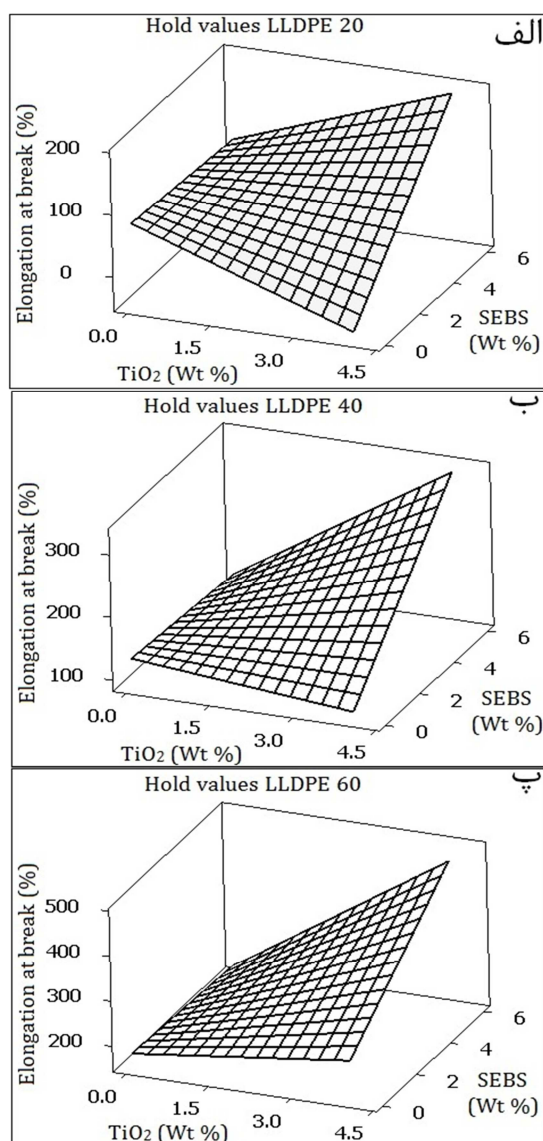
جدول ۴- ضرایب معادله ی رگرسیون برای ازدیاد طول تا پارگی

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	۳۲/۹۴۳	۴۰/۹۹۱۳	۰/۸۰۴	۰/۴۴۲
$TiO_2(X_1)$	-۵۲/۸۶۷	۱۶/۷۱۷۷	-۳/۱۶۲	۰/۰۱۲
LLDPE(X_2)	۲/۳۹۳	۰/۸۷۳۱	۲/۷۴۰	۰/۰۲۳
SEBS(X_3)	-۲/۴۵۵	۵/۸۲۰۴	-۰/۴۲۲	۰/۶۸۳
$TiO_2*LLDPE$	۱/۱۱۸	۰/۳۵۶۴	۳/۱۳۶	۰/۰۱۲
TiO_2*SEBS	۲/۲۹۸	۲/۳۷۶۲	۴/۳۳۴	۰/۰۰۲

بنابراین معادله ی رگرسیون برای ازدیاد طول تا پارگی به صورت زیر است:

$$Elongation = -52.867X_1 + 2.393X_2 + 1.118X_1X_2 + 2.298X_1X_3 \quad (3)$$

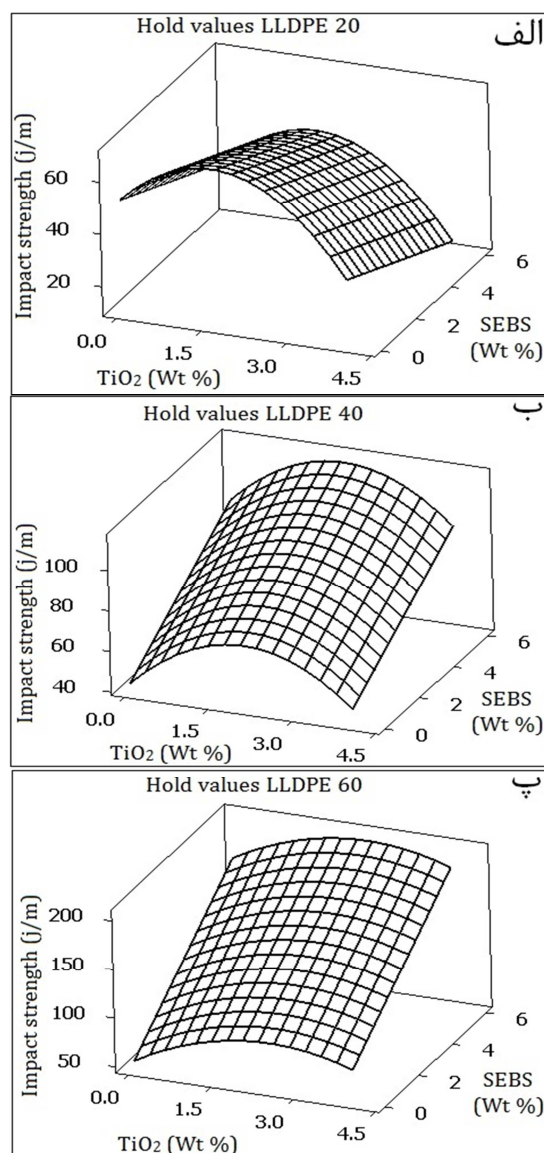
شکل ۶ رویه‌های حاصل از روش رویه پاسخ مربوط به تغییرات ازدیاد طول تا پارگی در مقابل مقادیر مختلف نانو ذرات و عامل سازگار کننده در سطوح مختلف پلی اتیلن خطی چگالی پایین ترکیبات را نشان می دهد. افزایش نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید در حضور مقادیر مختلف پلی اتیلن خطی چگالی پایین اثرات متفاوتی بر ازدیاد طول تا پارگی دارد. به گونه‌ای که در حضور ۲۰wt% و ۴۰wt% پلی اتیلن خطی چگالی پایین (شکل ۶ الف و ب)، با افزودن مقدار نانو ذرات ازدیاد طول تا پارگی به طور پیوسته دچار کاهش می‌شود. اما در حضور ۶۰wt% از پلی اتیلن خطی چگالی پایین (شکل ۶ پ)، افزایش مقدار نانو ذرات موجب افزایش ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. از طرف دیگر در حضور مقادیر مختلف پلی اتیلن خطی چگالی پایین به طور کلی افزایش مقدار عامل سازگار کننده، افزایش ازدیاد طول تا پارگی را به دنبال دارد.



شکل ۶- تغییرات ازدیاد طول تا پارگی به ازای مقادیر ثابت LLDPE (الف) ۲۰wt%، (ب) ۴۰wt% و (پ) ۶۰wt%

سازگارکننده خود عاملی برای اختلاط هر چه بهتر پلی اتیلن خطی چگالی پایین و پلی پروپیلن است. این در حالی است که افزایش مقدار نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید تغییر چندانی در استحکام ضربه ای ایجاد نمی کند.

از مقایسه ی رویه های الف تا پ شکل ۷ می توان به خوبی متوجه شد که به طور کلی با افزودن مقدار پلی اتیلن خطی چگالی پایین، استحکام ضربه ای به نحو چشم گیری افزایش می یابد. افزایش استحکام ضربه، بدلیل پراکندگی خوب نانوذرات به ازای ۲ درصد وزنی در ماتریس پلیمری می باشد. به نظر می رسد که نانوذرات در ماتریس پلیمری می توانند به عنوان یک عامل حفره ساز عمل کنند. از آنجایی که تولید حفره با مصرف انرژی همراه است، مقاومت ضربه ای ترکیب بالا می رود. البته این ساز و کار به شکل هندسی ذرات بسیار وابسته بوده و برای ذرات کروی شکل مانند کربنات کلسیم توسط محققین گزارش شده است [۱۴،۲۰].



شکل ۷- تغییرات استحکام ضربه ای به ازای مقادیر ثابت LLDPE
الف) ۲۰wt% (ب) ۴۰wt% و (پ) ۶۰wt%

طوری که افزایش همزمان این دو عامل ازدیاد طول تا پارگی را افزایش می دهد.

۳-۴- استحکام ضربه ای

همانطور که در جدول ۵ نشان داده شده است مقادیر P برای عامل مستقل SEBS، مربع $TiO_2 * TiO_2$ و اثرات متقابل بین عوامل $LLDPE * SEBS$ ، $LLDPE * TiO_2$ کمتر از ۰/۰۵ است و این بدین معنی است که تاثیر این عوامل با اطمینان ۹۵٪ بر روی استحکام ضربه ای معنی دار است.

جدول ۵- ضرایب معادله ی رگرسیون برای استحکام ضربه ای

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	۸۰/۵۴۸۱	۱/۹۴۴۷	۳/۶۷۱	۰/۰۰۸
$TiO_2(X_1)$	۱۵/۳۰۷۷	۶/۵۵۳۱	۲/۳۳۶	۰/۰۵۲
$LLDPE(X_2)$	-۱/۹۱۹۷	۰/۹۸۰۸	-۱/۹۵۷	۰/۰۹۱
$SEBS(X_3)$	-۱۴/۷۰۸۳	۳/۱۲۲۷	-۴/۷۱۰	۰/۰۰۲
$TiO_2 * TiO_2$	-۶/۲۶۴۴	۱/۱۴۵۷	-۵/۴۶۸	۰/۰۰۱
$LLDPE * LLDPE$	۰/۰۲۴۲	۰/۰۱۱۵	۲/۱۱۵	۰/۰۷۲
$TiO_2 * LLDPE$	۰/۲۶۲۵	۰/۱۱۰۴	۲/۳۷۸	۰/۰۴۹
$LLDPE * SEBS$	۰/۵۵۴۲	۰/۰۷۳۶	۷/۵۲۹	۰/۰۰۰

در تحقیقات آزمایشگاهی، مقدار سطح اطمینان را برابر ۹۵٪ یا ۹۹٪ می گیرند. البته اگر میزان حساسیت آزمایشگر نسبت به نتایج زیاد نباشد، مقدار سطح اطمینان را ممکن است کمتر از ۹۵٪ در نظر گرفت. در این صورت می توان بیان کرد که چون مقدار P برای عوامل TiO_2 ، $LLDPE$ و همچنین اثر مربع $LLDPE * LLDPE$ کمتر از ۰/۱ می باشد، بنابراین با اطمینان ۹۰٪ اثر این عوامل بر روی استحکام ضربه ای معنی دار خواهد بود.

به این ترتیب معادله ی رگرسیون مربوط به استحکام ضربه ای به صورت زیر است:

$$Impact = 80.5481 + 15.3077X_1 - 1.9197X_2 - 14.7083X_3 - 6.2644X_1^2 + 0.0242X_2^2 + 0.2625X_1X_2 + 0.5542X_2X_3 \quad (۴)$$

شکل ۷ رویه های حاصل از روش رویه پاسخ مربوط به تغییرات استحکام ضربه در مقابل مقادیر مختلف نانو ذرات و عامل سازگار کننده در سطوح مختلف پلی اتیلن خطی چگالی پایین (۲۰wt%) پلی اتیلن خطی چگالی پایین، با افزودن نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید به ماتریس پلیمری تغییرات چشم گیری در استحکام ضربه ای حاصل می شود به گونه ای که استحکام ضربه ای ابتدا افزایش می یابد (از یک مقدار ماکزیم عبور می کند) و سپس دچار کاهش می شود. این در حالی است که به ازای مقادیر پایین پلی اتیلن خطی چگالی پایین، با افزودن مقدار عامل سازگار کننده SEBS تغییر چندانی در استحکام ضربه ای حاصل نمی شود (شکل ۷ الف). و اما به ازای ثابت ماندن مقادیر بالای پلی اتیلن خطی چگالی پایین، با افزودن مقدار عامل سازگار کننده SEBS استحکام ضربه ای افزایش چشم گیری را نشان می دهد (شکل ۷ ب و پ). و دلیل آن اینست که با افزایش همزمان مقدار پلی اتیلن خطی چگالی پایین و عامل سازگار کننده SEBS، عامل

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، خواص کششی نانوکامپوزیت‌هایی شامل ماتریسی از دو فاز پلیمری پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن خطی چگالی پایین، تقویت شده با نانو ذرات اکسید تیتانیوم بررسی شده است. نتایج نشان داد:

الف- به طور کلی حضور نانو ذرات TiO_2 موجب کاهش قابل توجه استحکام کششی ترکیبات می‌شود و نیز حضور عامل سازگار کننده ی SEBS استحکام کششی را کاهش می‌دهد.

ب- افزودن نانو ذرات TiO_2 تا ۲ درصد وزنی، افزایش ۷ درصدی مدول الاستیک نسبت به ترکیبات را به دنبال دارد. اما حضور ۴ درصد وزنی از نانوذرات باعث کاهش مدول الاستیک می‌شود. البته مدول الاستیک در حضور ۴ درصد وزنی از نانوذرات در مقایسه با نبود نانوذرات بیشتر است. نیز افزودن LLDPE و عامل سازگار کننده مدول الاستیک را کاهش می‌دهند.

پ- به طور کلی حضور نانوذرات TiO_2 تاثیر چندانی بر ازدیاد تا پارگی ترکیبات ندارد و در در حضور مقادیر پایین LLDPE، افزایش نانوذرات اندکی باعث کاهش ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. افزودن LLDPE و عامل سازگار کننده ازدیاد طول تا پارگی را به نحو چشم‌گیری افزایش می‌دهند.

ت- حضور نانو ذرات با درصد وزنی کم، تقریباً ۵ درصد استحکام ضربه ای ترکیبات را افزایش می‌دهد. از طرفی افزایش عامل سازگار کننده و LLDPE افزایش چشم گیر استحکام ضربه ای را بدنبال دارند.

۵- مراجع

- [1] Anjana R., George K.E., Reinforcing effect of nano kaolin clay on PP/HDPE blends, *IJERA*, Vol.2, No. 4, 2012, pp.868-872.
- [2] Garcia M., Vilet G.V., Jain S., Polypropylene/SiO₂ nanocomposites with improved mechanical properties, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, Vol. 6, 2004, pp. 169-175.
- [3] Chen J.H., Zhong J.C., Cai Y.H., Su W.B., Yang Y.B., Morphology and thermal properties in the binary blends of poly (propylene-co-ethylene) copolymer and isotactic polypropylene with polyethylene, *Polymer*, Vol. 48, 2007, pp. 2946-2957.
- [4] Joseph H.K., *Polymer nanocomposites processing, characterization, and applications*, McGraw-Hill, New York, 2006.
- [5] Selvin T.P., Kuruvilla J., Mechanical properties of titanium dioxide filled Polystyrene microcomposites, *Material letters*, Vol. 58, 2004, pp. 291-289.
- [6] Wacharawichananat S., Thongyai S., Tipsri T., Effect of mixing conditions and particle sizes of titanium dioxide on mechanical and morphological properties of Polypropylene/Titanium dioxide composites, *Iranian Polymer Journal*, Vol. 18, No. 8, 2009, pp. 607-616.
- [7] Adul Kaleel S.H., Bijal K.B., Thermal and Mechanical properties of Polyethylene/Doped-TiO₂ nanocomposites synthesized using in situ polymerization, Hindawi Publishing Corporation, Volume 2011, Article ID 964353.
- [8] Jongsomjit B., Chaichana E., Praserttham P., LLDPE/nano-silica composites synthesized via in situ polymerization of ethylene/1-hexene with MAO/metallocene catalyst, *Journal of Materials Science*, Vol. 40, No. 8, 2005, pp.2043-2045.
- [9] Dikobe D.G., Lyut A.S., Comparative study of the morphology and properties of PP/LLDPE/Wood powder and MAPP/LLDPE/wood powder blend composites, *EXPRESS Polymer Letters*, Vol.4, No. 11, 2010, pp. 729-741.
- [10] Selvakumar V., Palanikumar K., Palanivelu K., Studies of mechanical characterization of Polypropylene/Na⁺-MMT nanocomposites, *Journal of Minerals & Materials characterization & Engineering*, Vol.9, No.8, 2010, pp.671-681.
- [11] Bikiaris D., Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites, *Materials*, Vol. 3, No. 4, 2010, pp. 2884-2946.
- [12] Wang Y., Zou H., Fu Q., Zhang G., Shen K., Thomann R., Shear-induced morphological change in PP/LLDPE blend, *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 23, 2002, pp. 749-752.
- [13] Huerta-Martínez B.M., Ramirez-Vargas E., Medellín-Rodriguez F.J., Garcia R.C., Compatibility mechanisms between EVA and complex impact hetero phasic PP-EPx copolymers as a function of EP content, *European Polymer Journal*, Vol. 41, 2005, pp. 519-525.
- [14] González J., Albano C., Ichazo M., Díaz B., Effects of coupling agents on mechanical and morphological behavior of the PP/HDPE blend with two different CaCO₃, *European Polymer Journal*, Vol. 38, 2002, pp. 2465-2475.
- [15] Zhang X.M., Ajji A., Oriented structure of PP/LLDPE multilayer and blends films, *Polymer*, Vol. 46, 2005, pp. 3385-3393.
- [16] Nitta K.H., Shin Y.W., Hashiguchi H., Tanimoto S., Terano M., Morphology and mechanical properties in the binary blends of isotactic polypropylene and novel propylene-co-olefin random copolymers with isotactic propylene sequence Ethylene-propylene copolymers, *Polymer*, Vol. 46, 2005, pp. 965-975.
- [17] Nedkov T., Lednický F., Morphologies of polyethylene-ethylene/propylene/diene monomer particles in polypropylene-rich polyolefin blends, *Flake Structure Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, 2003, pp. 3087-3092.
- [18] Long Y., Shanks R.A., Stachurski Z.H., Time dependent morphologies of immiscible polymer blends, *Journal of Material Science Letters*, Vol. 15, 2006, pp. 610-612.
- [19] Durmus A., Kasgoz A., Macosko C.W., Mechanical properties of linear low density polyethylene (LLDPE)/Clay nanocomposites, Estimation of Aspect ratio and interfacial strength by composite models, *Journal of Macromolecular Science, part B: Physic*, Vol. 47, 2008, pp. 608-619.
- [20] Ghalia M.A., Hassan A., Yussuf A., Mechanical and Thermal properties of Calcium Carbonate filled PP/LLDPE Composite, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 121, No. 4, 2011, pp. 2413-2421.
- [21] Altan M., Yildirim H., Mechanical and Morphological properties of Polypropylene and High density polyethylene matrix composites reinforced with surface modified nano sized TiO₂ particles, *Word Academy of science, Engineering and Technology*, Vol. 70, 2010, pp. 289.
- [22] Mehrabzadeh M., Ghasemi E., Study of mechanical properties, thermal behavior and morphology of PP/HDPE and PP/LDPE blends, *Iranian journal of polymer science and technology*, Vol. 10, No. 2, Summer 1997. (In Persian)
- [23] Salemane M.G., Luyt A.S., Thermal and mechanical properties of polypropylene-wood powder composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 2006, pp. 4173-4180.
- [24] Suarez J.C.M., Coutinho F.M.B., Sydentricker T.H., SEM studies of tensile fracture surfaces of polypropylene-sawdust composites, *Polymer Testing*, Vol. 22, 2003, pp. 819-824.
- [25] Amash A., Zugenmaier P., Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites, *Polymer*, Vol. 41, 2000, pp. 1589-1596.
- [26] Premphet, Horanont P., Phase structure of ternary polypropylene/elastomer/filler composites effect of elastomer polarity, *Polymer*, Vol. 41, 2000, pp. 9283-9290.
- [27] Gang L., Feng L.Y., Yuan Y.F., Xing Z.Z., Ji X.Q., Effect of nanoscale SiO₂ and TiO₂ as the fillers on the mechanical properties and aging behavior of Linear Low Density Polyethylene/Low Density Polyethylene blends,

Journal of Polymers and the Environment, Vol.13, No.4, 2005, pp. 339-348.

[28] AshenaiGhasemi F., Payganeh Gh., Rahmani M., The effect of stearic acid surface-modified calcium carbonate nanoparticles and PP-g-MA on the mechanical properties of PP/CaCO₃/PP-g-MA nanocomposites, *Journal of Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 4, 2013, pp. 139-152. (In Persian)

[29] Nguyen V.G., Linsmeier C., Jang M.K., Preparation of Polypropylene/TiO₂ nanocomposites using modified TiO₂ nanoparticles, *Science and Technology*, No. 18, 2012, pp. 63-67 .