

# تهیه نانو کامپوزیت پلی استایرن-کربن نانوتیوب چند جداره با خواص مکانیکی بهبود یافته با بکارگیری روش رویه پاسخ

مهیا ترابی<sup>۱</sup>، مریم فربودی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

۲- استادیار، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

\*m.farbodi@iaut.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۲۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۷/۲۹)

## چکیده

در این تحقیق، به منظور بهبود خواص مکانیکی پلی استایرن (PS)، کربن نانوتیوب چند جداره MWCNT به عنوان عامل تقویت کننده انتخاب شد. نانو کامپوزیت پلی استایرن-کربن نانوتیوب (PS-MWCNT) از طریق اختلاط کربن نانوتیوب با محلول پلی استایرن سنتز گردید. اثر ۳ فاکتور شامل درصد وزنی کربن نانوتیوب چند جداره، دمای خشک شدن فیلم، مدت زمان همزدن محلول نانو کامپوزیت در سطوح مختلف با استفاده از طراحی باکس بنکن (روش رویه پاسخ) مورد بررسی قرار گرفت. مطابق این روش تعداد ۱۵ آزمایش انجام گرفت. مقادیر ثبت شده برای استحکام کششی فیلم های نانو کامپوزیتی، به عنوان پاسخ برای تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از آنالیز واریانس مورد استفاده قرار گرفت. خطی بودن منحنی توزیع نرمال برای باقیمانده ها صحیح بودن مدل ارائه شده را اثبات نمود. نمودارهای دو بعدی و سه بعدی طرح رویه سطح و حالت بهینه مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش درصد وزنی کربن نانوتیوب چند جداره و مدت زمان همزدن محلول نانو کامپوزیت استحکام کششی افزایش می یابد. در حالیکه با افزایش دمای خشک شدن فیلم، استحکام کششی کاهش می یابد. همچنین برخی خواص فیزیکی شیمیایی فیلم نانو کامپوزیتی با استفاده از تکنیکهای اسپکتروسکوپی FT-IR و TGA مورد بررسی قرار گرفت.

## کلمات کلیدی:

نانو کامپوزیت، پلی استایرن، کربن نانوتیوب، روش رویه پاسخ.

## ۱- مقدمه

ماده با ابعاد کوچک با فازهای اطراف خود برقرار می کند، به مراتب قویتر از مقیاس های بزرگتر است. بر این اساس شاخه جدیدی از کامپوزیت به نام نانو کامپوزیت ها، معرفی و توسعه یافته اند. نانو کامپوزیت ماده مرکبی است که حداقل یکی از فاز های تشکیل دهنده آن دارای ابعاد بین نانو بین (۱ تا ۱۰۰) نانومتر

با وجود کارایی قابل قبول فناوری کامپوزیت در تهیه مواد با خلوص بهبود یافته، در اغلب موارد مواد کامپوزیتی تهیه شده نمی توانند پاسخگوی نیازهای صنعتی بویژه از نظر تامین خواص مکانیکی مطلوب باشند. در سال های اخیر پژوهشگران دریافته اند که چنانچه مواد در مقیاس های کوچکتر تهیه شود، پیوندهایی که

را با پلی استایرن به کمک امواج ماوراصوت در تولوئن مخلوط کردند. بررسی خواص هدایتی و خواص مکانیکی نانو کامپوزیت تهیه شده حاکی از تقویت این خواص به مقدار قابل توجه در مقایسه با خواص پلی استایرن خالص بود [۱۱]. Pham و همکارانش نانو کامپوزیت پلی استایرن- کربن نانوتیوب تک جداره را به روش محلول تهیه کرده و تغییرات دمای تبدیل شیشه‌ای (Tg) را در آن مورد مطالعه قرار دادند. نتایج به دست آمده افزایشی در حدود ۳ درجه سانتیگراد را در مورد Tg نانو کامپوزیت تهیه شده تایید کرده است [۱۲]. Miftah و همکارانش روش امولسیون را جهت تهیه نانو کامپوزیت فوق انتخاب نموده‌اند. نوآوری کار آنها اصلاح خواص سطحی کربن نانوتیوب‌ها به روش کووالانسی و غیر کووالانسی جهت بهبود واکنش پذیری آنها می‌باشد. بررسی خواص حرارتی و مکانیکی نانو کامپوزیت به دست آمده نشان از بهبود این خواص حتی با بکارگیری درصدهای وزنی بسیار کم (۰/۳٪) از کربن نانوتیوب را دارد [۱۳].

بررسی منابع نشان می‌دهد تعیین شرایط بهینه از طریق بررسی تاثیر فاکتورهای موثر بر روی خواص نانو کامپوزیت تهیه شده بخش اعظم کار تحقیقاتی را به خود اختصاص می‌دهد [۱۴-۱۸]. امروزه استفاده از روشهای کارآمد طراحی آزمایش، که قادر به کاهش تعداد آزمایشات مورد نیاز از طریق ترکیب متغیرها و بررسی همزمان اثر آنها بوده و نیز به علت صرفه جویی در وقت و هزینه ترجیح داده می‌شود [۱۹-۲۱].

از آنجائیکه بهینه سازی فرایند تهیه نانو کامپوزیت پلی استایرن - کربن نانوتیوب نیازمند انجام آزمایشات متعدد به علت تعدد پارامترهای مؤثر در فرایند تولید می‌باشد، از این رو استفاده از متد سطح پاسخ جهت طراحی آزمایش مورد نظر است. متد سطح پاسخ، خانواده‌ای از روشهای آماری و ریاضی برای توسعه، بهبود و بهینه سازی فرآیندهاست که از طریق کاهش تعداد آزمایشات باعث صرفه جویی در وقت و هزینه نیز می‌گردد [۲۲].

باشند [۱-۲]. نانو کامپوزیت‌های پایه پلیمری دسته جدیدی از مواد کامپوزیتی هستند که در آنها اجزائی با طبیعت معدنی و اندازه‌هایی در ابعاد نانو و با ساختارهای مختلف به عنوان جز تقویت کننده با درصد وزنی خیلی کم (اغلب کمتر از ۶٪ وزنی) در ماتریس پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین، نانو کامپوزیت‌های پلیمری که ترکیبات هیبریدی آلی - معدنی بشمار می‌روند، به دلیل دارا بودن خواص ترکیبات آلی و خواص ترکیبات معدنی در کنار هم به شدت مورد توجه محققین بوده و زمینه تحقیقاتی جالبی بشمار می‌رود. به عنوان مثال تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمرهایی چون پلی وینیل کلراید، پلی استایرن و غیره با نانو ساختارهایی چون کربن نانوتیوب، نقره، دی اکسید تیتانیوم و مونت موریلونیت گزارش شده است [۳-۶].

در این میان کربن نانوتیوب‌ها به علت دارا بودن خواص منحصر بفرد، از جمله خواص مکانیکی فوق‌العاده، پایداری حرارتی بالا، سبکی، ابعاد نانومتری و غیره بعنوان یکی از افزودنی‌های ایده آل جهت سنتز نانو کامپوزیت‌های پایه پلیمری به کار برده می‌شود. نانولوله‌های کربنی ساختارهای کربنی طویل، توخالی و استوانه- ای شکل هستند که از رول شدن صفحات گرافیت تشکیل شده- اند و قطر آنها تا حدود ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. کربن نانوتیوبها شامل دو نوع تک جداره (SWCNT) و چند جداره (MWCNT) می‌باشد که نوع چند جداره به دلیل قیمت پایین تر ترجیح داده می‌شود [۳].

پلیمرهای صنعتی و از جمله پلی استایرن با دارا بودن مزایایی چون ارزانی، انعطاف پذیری، قابلیت فراورش، سبکی و ... دارای کاربردهای وسیع در زمینه های مختلف می‌باشند. با این وجود، خواص مکانیکی ضعیف آنها مانع بکارگیری آنها در زمینه هایی می‌شود که نیازمند موادی با خواص مکانیکی بالا می‌باشد. در همین راستا، نانو کامپوزیت‌های پلی استایرن- کربن نانوتیوب به روش‌های مختلف ذوب [۷] روش محلول [۸] روش درجا [۹-۱۰] و با هدف بهبود خواص فرآورده مورد نظر سنتز شده است. به عنوان مثال Safadi و همکارانش کربن نانوتیوب چند جداره

### ۲-۳- طراحی آزمایش

در پژوهش حاضر به منظور طراحی آزمایش، آنالیز نتایج و بهینه سازی از روش باکس بنکن (BBD) با استفاده از نرم افزار 14 Minitab استفاده شد. اثر ۳ فاکتور، درصد وزنی کربن نانوتیوب (A)، دمای خشک شدن فیلم (B)، مدت زمان همزدن پس از اضافه کردن کربن نانوتیوب (C)، هر کدام در ۳ سطح (طبق جدول ۱) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به تعداد فاکتورها و سطوح انتخاب شده تعداد ۱۵ آزمایش مطابق جدول (۲) انجام گرفت. تعداد کل آزمایش‌های مورد نیاز در یک طرح BBD برای تحلیل فرآیند برابر است با:

$$n = 2k(k-1) + c_0 \quad (1)$$

که در آن  $k$  برابر است با تعداد متغیرهای مستقل، و  $c_0$  تعداد تکرار در نقطه‌ی مرکزی است که برای طراحی فوق برابر ۳ می باشد. معمولاً در روش باکس بنکن متغیر پاسخ ( $y$ ) توسط معادله درجه‌ی دوم زیر مدل می شود:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^m \beta_{ii} x_i^2 \quad (2)$$

که در آن  $x_i$ ،  $\beta_0$ ،  $\beta_i$ ،  $\beta_{ij}$ ،  $\beta_{ii}$  به ترتیب بیانگر متغیرها، تعداد متغیرها، ثابت مدل، ضرایب متغیرها، ضریب پارامتر درجه‌ی دو، و ضریب تقابل پارامترهاست. متغیر پاسخ ( $y$ ) نیز برای طراحی فوق، استحکام کششی فیلمهای نانو کامپوزیتی تهیه شده مطابق بخش ۲-۵ می باشد [۲۲].

لذا در کار پژوهشی حاضر، به منظور بهبود خواص مکانیکی پلی استایرن و با هدف گسترش دامنه کاربرد آن، تهیه نانو کامپوزیت پلی استایرن با کربن نانوتیوب چند جداره مد نظر می باشد. با توجه به رقابت شدید صنایع، جهت تولید محصولاتی با کیفیت بالا و قیمت پایین، در تهیه نانو کامپوزیت پلی استایرن تقویت شده با کربن نانوتیوبها چند جداره، از روش رویه پاسخ جهت بهینه سازی پارامترهای موثر استفاده شده است. لازم بذکر است که برخی خواص فیزیکوشیمیایی نانو کامپوزیت پلی استایرنکربن نانوتیوب تهیه شده نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

### ۲- بخش تجربی

#### ۲-۱- مواد شیمیایی

تولونن، اسید نیتریک و اسید سولفوریک محصول شرکت Merck، کربن نانو تیوب چند جداره محصول شرکت Sigma-Aldrich و پلی استایرن (گرید GPPS) ساخت پتروشیمی تبریز.

#### ۲-۲- بررسی خواص

جهت ثبت طیفهای FTIR پلی استایرن، کربن نانوتیوب و نانو کامپوزیت پلی استایرنکربن نانوتیوب از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Tensor 27-Bruker استفاده شد. برای ثبت منحنی های تنش-کرنش از دستگاه کشش مدل ۶۳۸ Zwick/Roell-ASTM، ساخت کشور آلمان استفاده شد.

جدول (۱): متغیرها و سطوح آنها در طراحی آزمایش

تعداد فاکتورها	فاکتورها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
۱	درصد کربن نانوتیوب (A)	۰/۵٪	۰/۷۵٪	۱٪
۲	دمای خشک شدن فیلم (B)	۲۵ °C	۴۰ °C	۵۵ °C
۳	مدت زمان همزدن (C)	۱ h	۱/۵ h	۲ h

جدول (۲): مشخصات آزمایشات بر اساس فاکتورها و سطوح آنها

شماره آزمایش	A	فاکتورها B	C
۱	۰	-۱	+۱
۲	+۱	-۱	۰
۳	۰	+۱	-۱
۴	۰	+۱	+۱
۵	-۱	۰	+۱
۶	۰	۰	۰
۷	-۱	-۱	۰
۸	+۱	۰	+۱
۹	۰	۰	۰
۱۰	-۱	۰	-۱
۱۱	۰	-۱	-۱
۱۲	۰	۰	۰
۱۳	+۱	+۱	۰
۱۴	-۱	+۱	۰
۱۵	+۱	۰	-۱

#### ۲-۴- روش تهیه نانو کامپوزیت

برای تهیه نانو کامپوزیت از روش محلول استفاده شد. به این منظور مقدار ثابت ۰/۶ گرم پلی استایرن در ۴۰ میلی لیتر حلال تولوئن به طور کامل حل گردید. سپس کربن نانوتیوب چند جداره با درصدهای وزنی مختلف (۰/۵، ۰/۷۵، ۱ درصد وزنی) به محلول پلی استایرن اضافه شد، و به مدت مشخص (۱، ۱/۵ و یا ۲ ساعت) توسط همزن مغناطیسی همزده شد.

#### ۲-۵- روش تهیه فیلم‌های پلیمری

به منظور تهیه فیلم‌های پلیمری، محلول تهیه شده مطابق قسمت (۲-۵) را در پلیت‌های دایره‌ای شکل به قطر ۱۰ سانتیمتر ریخته و در دمای ۲۵، ۴۰ و یا ۵۵ درجه سانتیگراد خشک شدند. پس از

گذشت ۲۴ ساعت نانو کامپوزیت‌های تهیه شده به آسانی از پلیت جدا شدند.

#### ۳- نتایج و بحث

##### ۳-۱- مدل سازی

مدل طراحی Quadratic می‌باشد. نتایج حاصل یعنی میزان استحکام کششی برای تمام فیلم‌های نانو کامپوزیتی در جدول (۳) آورده شده است. همچنین در این جدول نتایج پیش بینی شده از مدل Quadratic نیز ارائه شده است. نزدیکی نتایج به دست آمده می‌تواند دلیلی بر درستی مدل ارائه شده باشد.

جدول (۳): مقایسه استحکام کششی به دست آمده از نتایج آزمایشگاهی و استحکام کششی پیش بینی شده به روش رویه پاسخ

استحکام کششی پیش بینی شده به روش رویه پاسخ	استحکام کششی به دست آمده از نتایج آزمایشگاهی
۳۶/۲۵۰۰	۳۶
۳۹/۷۵۰۰	۴۰
۴۴/۰۰۰۰	۴۴
۳۸/۳۳۳۳	۳۸
۳۸/۳۳۳۳	۳۸
۴۸/۲۵۰۰	۴۸
۳۷/۰۰۰۰	۳۷
۳۷/۲۵۰۰	۳۷
۳۸/۳۳۳۳	۳۹
۴۴/۲۵۰۰	۴۴
۳۶/۵۰۰۰	۳۶
۳۹/۵۰۰۰	۴۰
۳۵/۷۵۰۰	۳۶
۴۲/۷۵۰۰	۴۳
۴۱/۷۵۰۰	۴۲

## ۳-۲- آنالیز پاسخ

یک مدل ریاضی به دست آمد که ضرایب هر کدام از پارامترها در این مدل ریاضی همراه با ویژگی‌های دیگر در جدول (۴) آورده شده است.

پس از استخراج نتایج حاصل از انجام آزمایشات امکان استخراج یک مدل ریاضی مناسب بین متغیرهای مستقل (A، B و C) و متغیر وابسته (مقدار استحکام کششی) مورد مطالعه قرار گرفت. مدلی که داده‌ها از لحاظ آماری در آن محاسبه شده‌اند مدل ریاضی Quadratic می‌باشد. با استفاده از نرم افزار Minitab 14

جدول (۴): ضرایب پارامترها در مدل ارائه شده از روش RSM

منبع تغییر	خطای استاندارد	ضریب تخمین شده
عرض از مبدأ	۰/۳۳۳۳	۳۸/۳۳۳۳
A	۰/۲۰۴۱	۱/۰۰۰۰
B	۰/۲۰۴۱	-۲/۵۰۰۰
C	۰/۲۰۴۱	۱/۷۵۰۰
A <sup>۲</sup>	۰/۳۰۰۵	-۲/۵۴۱۷
B <sup>۲</sup>	۰/۳۰۰۵	۳/۴۵۸۳
C <sup>۲</sup>	۰/۳۰۰۵	۱/۹۵۸۳
AB	۰/۲۸۸۷	-۱/۲۵۰۰
AC	۰/۲۸۸۷	۱/۲۵۰۰

توان ۲ به دست می آیند. مطابق نتایج بدست آمده در جدول (۵)، اثر مربوط به جملات خطی، جملات مربوط به اثرات درجه دوم و همچنین عبارتهای مربوط به برهمکنش ها معنی دار می باشند (جدول شماره ۵).

### ۳-۳- آنالیز واریانس

آنالیز واریانس معیاری برای تعیین کیفیت مدل می باشد. جدول آنالیز واریانس برای مدل ارائه شده در زیر آورده شده است.

معادله درجه دوم زیر برای نشان دادن ارتباط فاکتورها و پاسخ ارائه شده است.

$$R = 38/33 + 1/00A + 2/50B + 1/75C + 254 - A^2 + 3/45B^2 + 95 - C^2 - 1/25AB + 1/25AC - 0/25C^2$$

در این معادله R مقدار استحکام کششی (پاسخ) می باشد. ضرایب پارامترهای A، B، C از رگرسیون تاثیرات خطی، ضرایب اثر متقابل پارامترها AB، AC، BC از رگرسیون تاثیرات برهمکنش پارامترها و ضرایب A<sup>2</sup>، B<sup>2</sup>، C<sup>2</sup> از رگرسیون تاثیرات

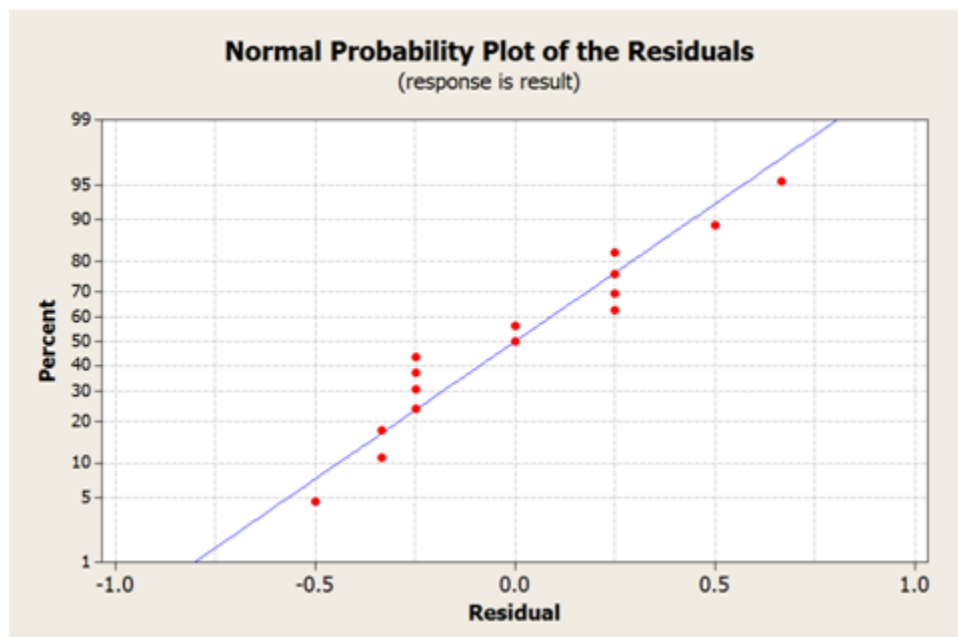
جدول (۵): آنالیز واریانس به دست آمده از روش رویه پاسخ

وضعیت	P	F	واریانس	مجموع مربعات	DF	منبع تغییر
قابل توجه	۰/۰۰۰	۶۰/۶۹	۲۰/۲۲۹۶	۱۸۲/۰۶۷	۹	رگرسیون
قابل توجه	۰/۰۰۰	۸۲/۵۰	۲۷/۵۰۰۰	۸۲/۵۰۰	۳	خطی
قابل توجه	۰/۰۰۰	۸۶/۸۲	۲۸/۹۳۸۹	۸۶/۸۱۷	۳	توان ۲
قابل توجه	۰/۰۰۹	۱۲/۷۵	۴/۲۵۰۰	۱۲/۷۵۰	۳	اثرات متقابل
			۰/۳۳۳۳	۱/۶۶۷	۵	خطای باقیمانده
				۱/۰۰۰	۳	Lack-of-Fit
غیر قابل توجه	۰/۵۳۵	۱/۰۰	۰/۳۳۳۳	۰/۶۶۷	۲	خطای خالص
				۱۸۳/۷۳۳	۱۴	کل تصحیح شده

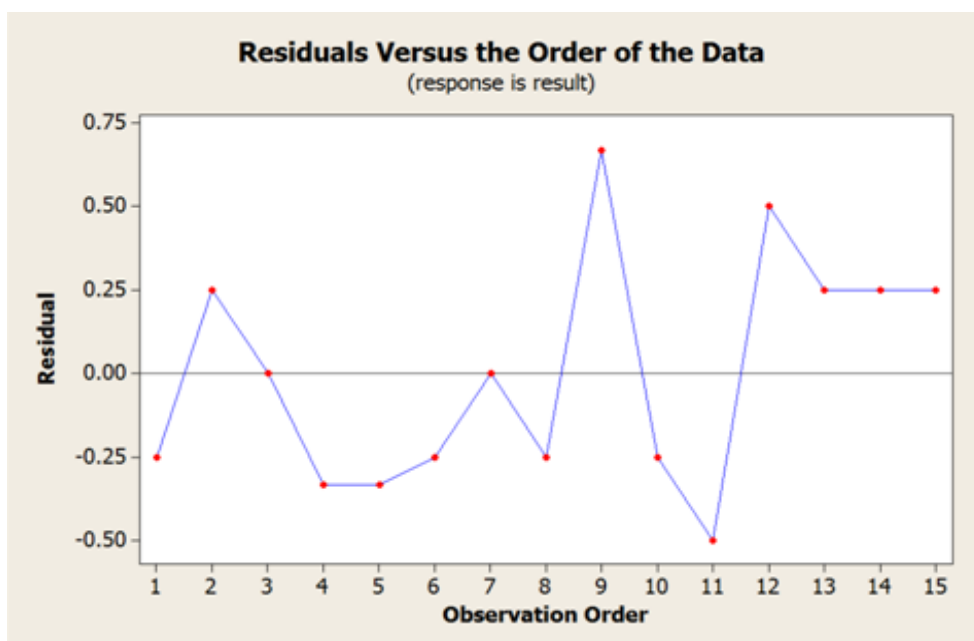
### ۳-۴- مطالعه اعتبار معادله رگرسیون حاصل

به منظور مطالعه اعتبار معادلات حاصل، مقادیر باقیمانده (اختلاف بین پاسخ های تجربی و پاسخ های پیش بینی شده) مقایسه گردید. در شکل (۱) نمودار توزیع مقادیر باقیمانده بر حسب درصد فراوانی حاصل (توزیع نرمال) رسم شده است. خطی بودن منحنی توزیع نرمال برای باقیمانده ها بیانگر صحیح بودن مدل ارائه شده است. در شکل (۲) مقادیر باقیمانده بر حسب شماره آزمایش ها نمایش داده شده است. تصادفی بودن توزیع باقیمانده نشان دهنده صحت مدل انتخاب شده می باشد.

مقدار F برای مدل به دست آمده برای این مطالعه برابر ۶۰/۶۹ می باشد که نشان دهنده دقت مدل می باشد. در بازه اطمینان ۰/۰۱ میزان LoF برابر ۰/۵۳۵ می باشد که غیر قابل توجه (Not Significant) می باشد یعنی میزان خطای قابل چشم پوشی بوده و خطا در مقابل مدل ارائه شده قابل توجه نمی باشد. به عبارت دیگر، فقط ۰/۰۱٪ احتمال وجود دارد که این مقدار بزرگ F از نویز حاصل شده باشد. همچنین، نتایج حاصل نشان داد که مدل رگرسیون دارای مقدار بزرگی از ضریب همبستگی (R<sup>2</sup> = ۰/۹۱) می باشد. این مقدار R<sup>2</sup>، دلالت بر این دارد که ۹۱٪ از تغییرات در مقدار استحکام کششی بوسیله متغیرهای مستقل به دست می آید و این مدل فقط ۹٪ از تغییرات را نمی تواند توضیح دهد.



شکل (۱): منحنی فراوانی توزیع نرمال



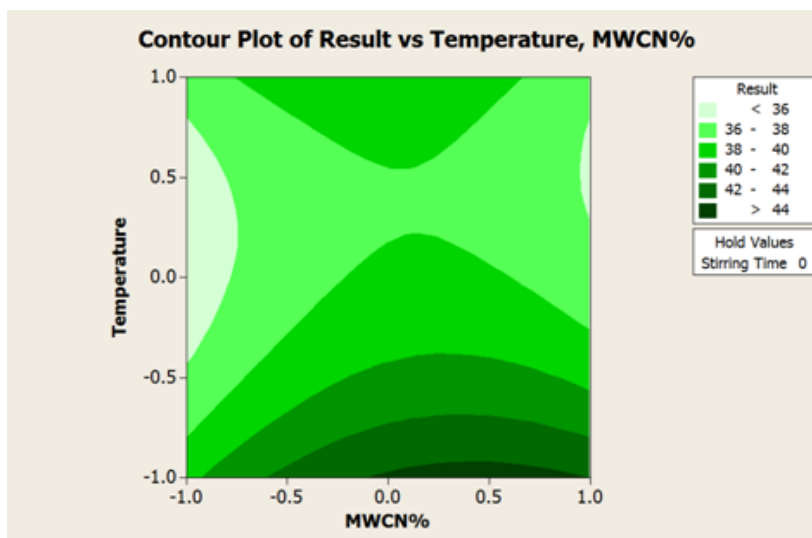
شکل (۲): مقادیر باقیمانده بر حسب ترتیب آزمایشات

نانوتیوب و دما را بر روی استحکام کششی فیلم‌های نانو کامپوزیتی در حضور مقدار ثابت از فاکتور مدت زمان همزدن به صورت دو بعدی نشان می‌دهد. این شکل بیانگر این است که با افزایش مقدار درصد وزنی کربن نانوتیوب، استحکام کششی

### ۳-۵- بررسی اثر فاکتورها بر روی پاسخ و بهینه سازی

به منظور مشاهده و بررسی اثر فاکتورها بر روی پاسخ و بهینه سازی آنها، از رسم شکل‌های دو بعدی (کتور) و سه بعدی مربوطه استفاده گردید. شکل (۳) تاثیر فاکتورهای درصد کربن

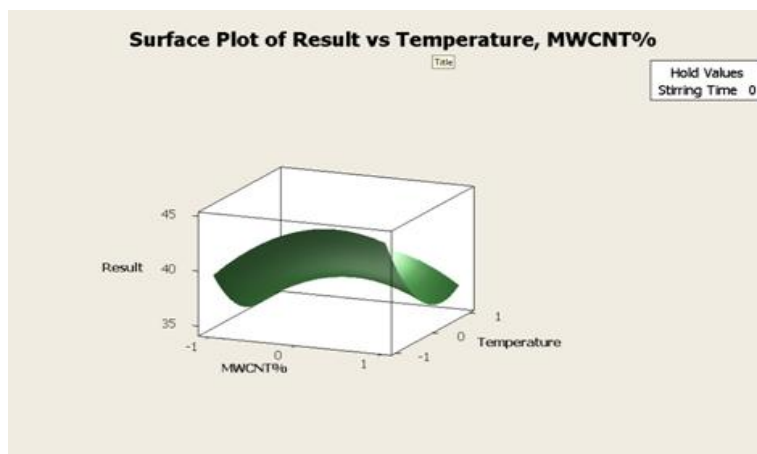
افزایش می‌یابد. در حالیکه با افزایش دمای خشک شدن فیلم، استحکام کششی فیلم‌های نانو کامپوزیتی کاهش می‌یابد.



شکل (۳): تاثیر فاکتورهای درصد کربن نانوتیوب و دما بر روی مقدار استحکام کششی در حضور مقدار ثابت از فاکتور مدت زمان همزدن به صورت کنتور یا دو بعدی

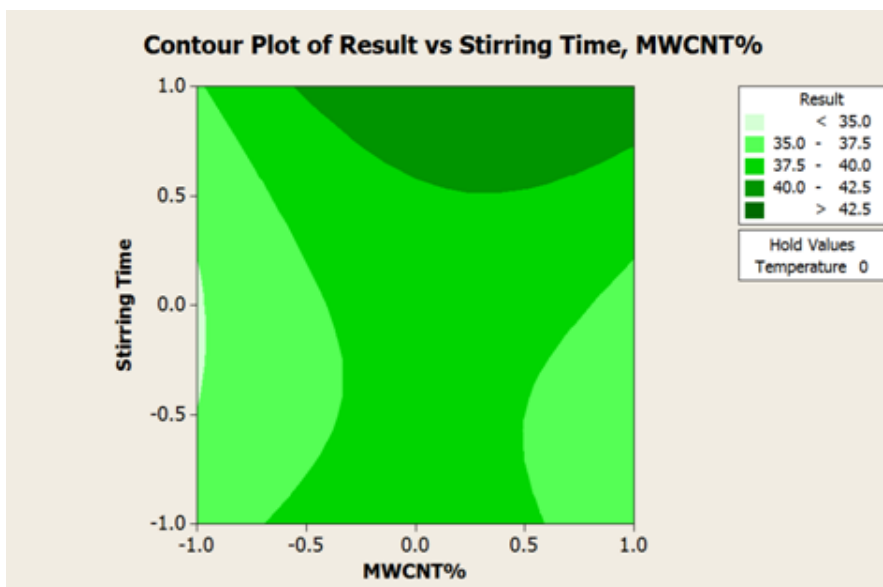
تاثیر فاکتورهای درصد کربن نانوتیوب و مدت زمان همزدن بر روی استحکام کششی فیلم‌های نانو کامپوزیتی در حضور مقدار ثابت از فاکتور دما به صورت کنتور یا دو بعدی در شکل (۵) نشان داده شده است. این شکل بیانگر این است که با افزایش مقدار کربن نانوتیوب تا درصد وزنی مشخص، استحکام کششی افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش مدت زمان همزدن استحکام کششی فیلم‌های نانو کامپوزیتی نیز بهبود می‌یابد.

شکل (۴) نیز تاثیر دو فاکتور درصد کربن نانوتیوب و دما را بر روی استحکام کششی در حضور مقدار ثابت فاکتور مدت زمان همزدن به صورت سطح پاسخ یا سه بعدی نشان می‌دهد. چنانچه از شکل مشخص است، با افزایش درصد وزنی کربن نانوتیوب تا مقدار مشخصی استحکام کششی افزایش می‌یابد. در مورد دما نیز، بیشترین مقادیر استحکام کششی در دماهای پایین به دست آمده‌اند و با افزایش دما، استحکام کششی کاهش یافته است.

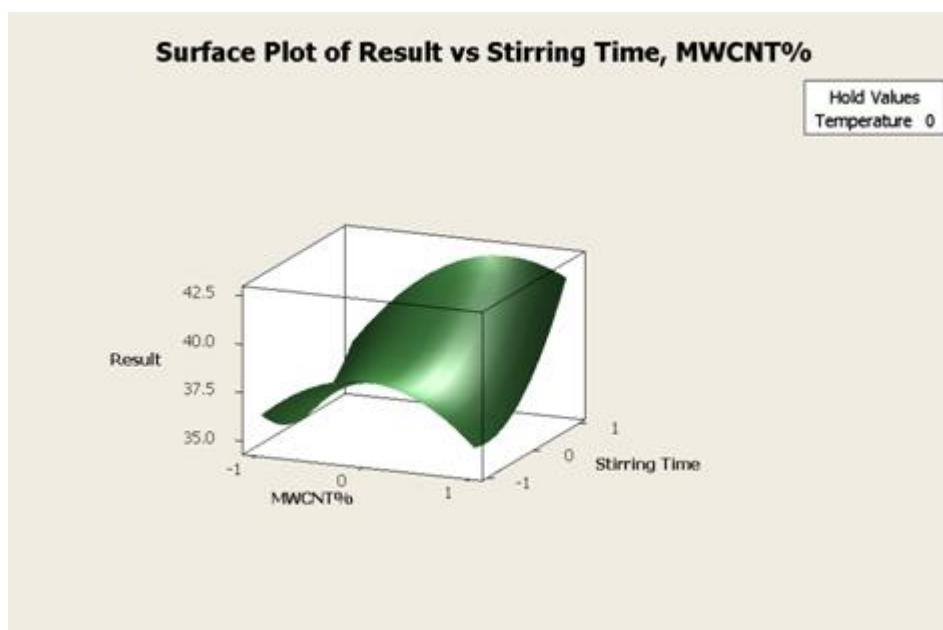


شکل (۴): تاثیر فاکتورهای درصد کربن نانوتیوب و دما بر روی مقدار استحکام کششی در حضور مقدار ثابت از فاکتور مدت زمان همزدن به صورت سطح پاسخ یا سه بعدی

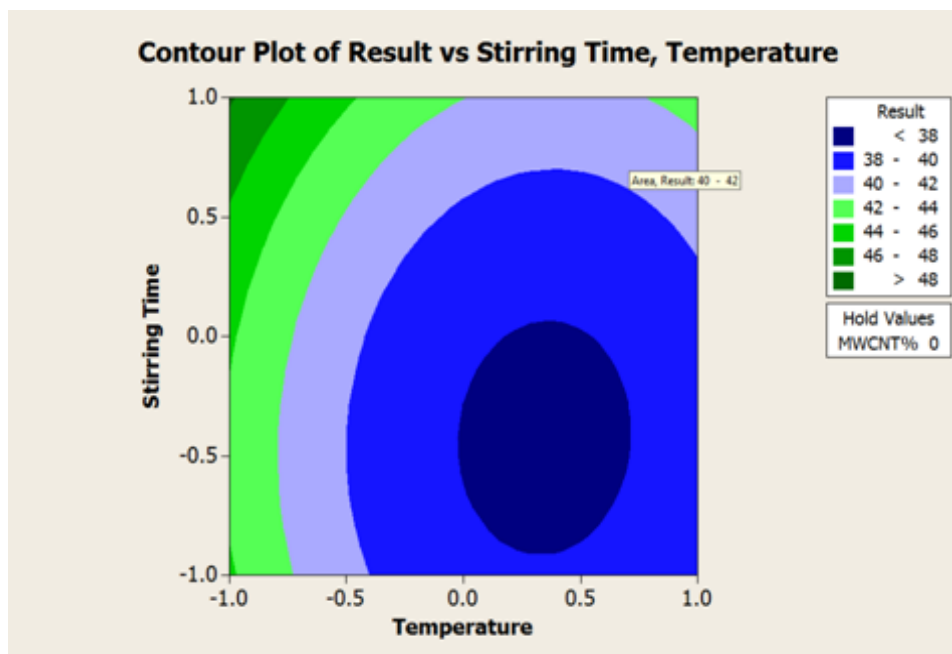




شکل (۵): تاثیر فاکتورهای درصد کربن نانوتیوب و مدت زمان همزدن بر روی مقدار استحکام کششی در حضور مقدار ثابت از فاکتور دما به صورت کنتور یا دو بعدی



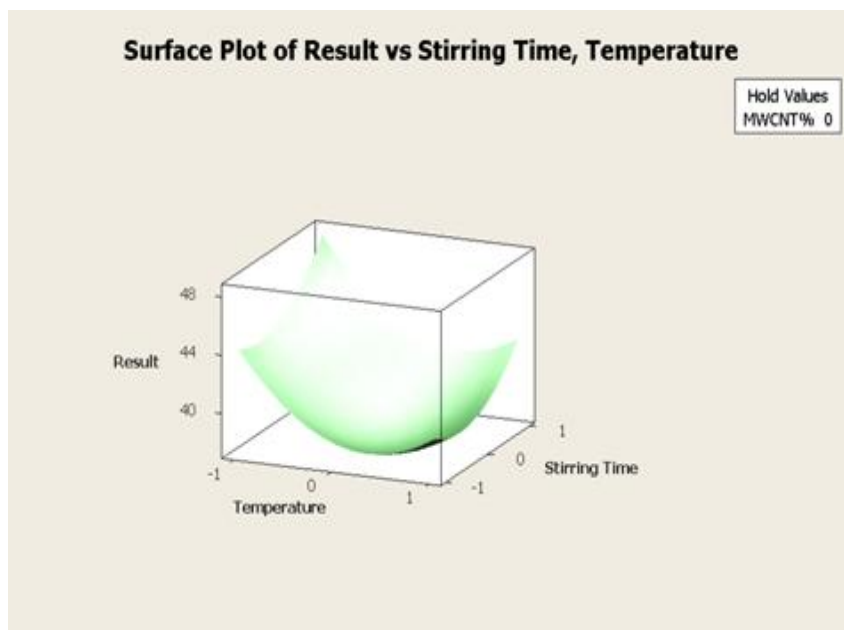
شکل (۶): تاثیر فاکتورهای درصد کربن نانوتیوب و مدت زمان همزدن بر روی مقدار استحکام کششی در حضور مقدار ثابت از فاکتور دما به صورت سطح پاسخ یا سه بعدی



شکل (۷): تاثیر فاکتورهای دما و مدت زمان همزدن بر روی مقدار استحکام کششی در حضور مقدار ثابت از فاکتور درصد کربن نانوتیوب به صورت کنتور یا دو بعدی

افزایش دما موجب کاهش استحکام کششی می‌گردد. همچنین، بیشترین مقادیر استحکام کششی در مدت زمان همزدن بالا به دست آمده‌اند. به عبارت دیگر، با افزایش مدت زمان همزدن استحکام کششی افزایش یافته است. نتایج فرایند بهینه سازی توسط نرم افزار Minitab 14 نشان داد شرایط بهینه تهیه نانوکامپوزیت پلی استایرن- کربن نانوتیوب با استحکام کششی بالا، شامل یک درصد وزنی کربن نانوتیوب، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد برای خشک کردن فیلم نانوکامپوزیتی و یک ساعت مدت زمان همزدن محلول می باشد. مقدار پاسخ پیش بینی شده تحت شرایط بهینه توسط نرم افزار ۴۹ مگاپاسکال است.

شکل (۶) نیز تاثیر دو فاکتور درصد کربن نانوتیوب و مدت زمان همزدن را بر روی استحکام کششی در حضور مقدار ثابت دما به صورت سطح پاسخ یا سه بعدی نشان می‌دهد. چنانچه از شکل مشخص است با افزایش درصد وزنی کربن نانوتیوب تا مقدار مشخصی استحکام کششی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، بیشترین مقادیر استحکام کششی در مدت زمان همزدن بالا به دست آمده‌اند. شکل (۷) تاثیر فاکتورهای دما و مدت زمان همزدن را بر روی استحکام کششی فیلم‌های نانو کامپوزیتی در حضور مقدار ثابت از فاکتور درصد کربن نانوتیوب به صورت کنتور یا دو بعدی نشان می‌دهد. مطابق این شکل، با افزایش دمای خشک شدن فیلم، استحکام کششی کاهش می‌یابد. در حالیکه با افزایش مدت زمان همزدن، استحکام کششی فیلم‌های نانو کامپوزیت افزایش می‌یابد. در شکل (۸) نیز تاثیر دو فاکتور دما و مدت زمان همزدن بر روی استحکام کششی در حضور مقدار ثابت فاکتور درصد کربن نانوتیوب به صورت سطح پاسخ یا سه بعدی نشان داده شده است. چنانچه از شکل مشخص است

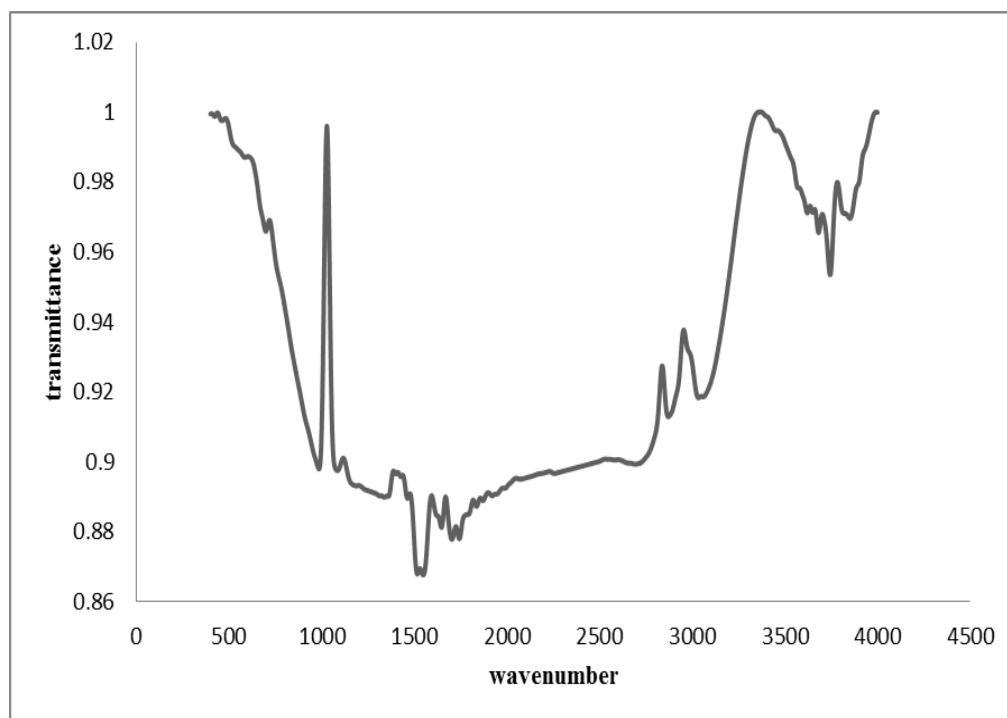


شکل (۸): تاثیر فاکتورهای دما و مدت زمان همزدن بر روی مقدار استحکام کششی در حضور مقدار ثابت از فاکتور درصد کربن نانوتیوب به صورت سطح پاسخ یا سه بعدی

آزمایش شماره ۷ (جدول ۲) به ترتیب در شکل‌های (۹)، (۱۰)، (۱۱) نشان داده شده است.

### ۳-۶- بررسی طیف سنجی FT-IR

طیف‌های FT-IR پلی استایرن خالص، کربن نانوتیوب چند جداره و نانو کامپوزیت پلی استایرن-کربن نانوتیوب حاصل از

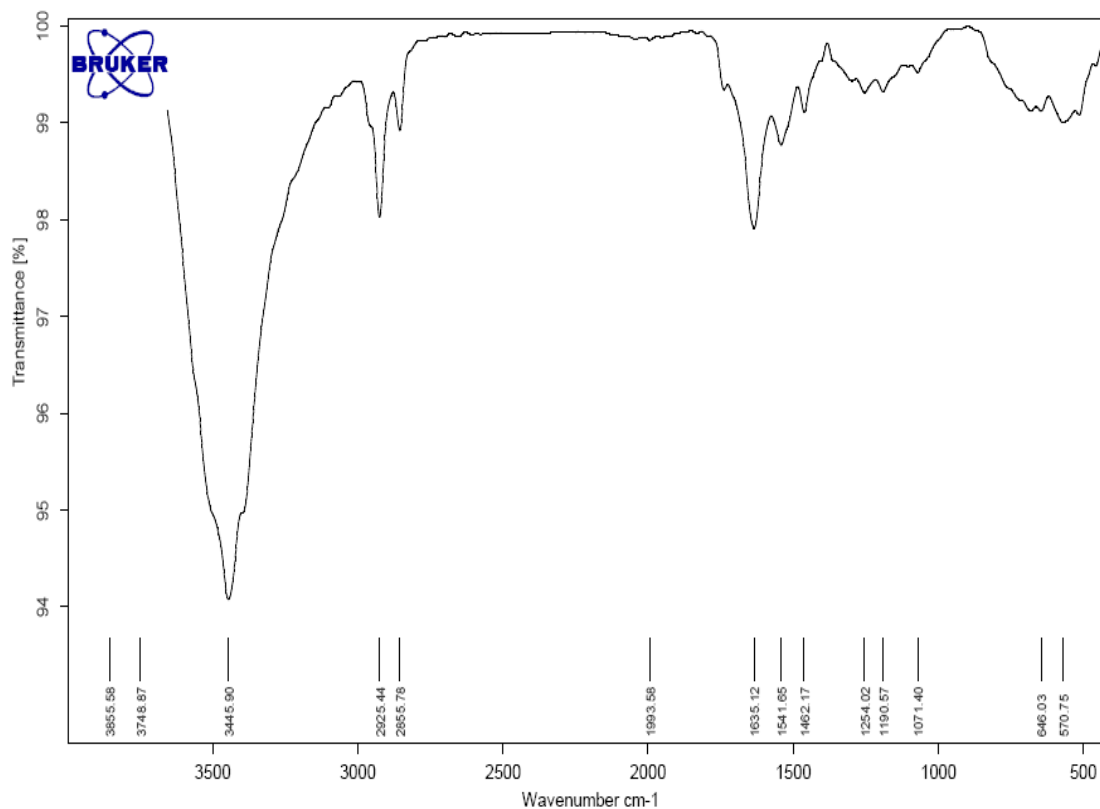


شکل (۹): طیف FT-IR پلی استایرن خالص

در طیف FT-IR پلی استایرن پیک جذبی در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۳۰۳۰-۳۰۸۰ به ارتعاش کششی پیوند C-H آروماتیک مربوط است و پیک جذبی در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۵۰-۲۰۰۰ مربوط به ترکیب فرکانس‌های اورتون C-H آروماتیک می‌باشد. باند کششی پیوند C-C زنجیره اصلی پلی استایرن در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۷۵-۱۶۲۵ دیده می‌شود. پیک‌های جذبی در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۲۵۰-۶۵۰ به ارتعاش دگرشکلی پیوند C-H آروماتیک نسبت داده می‌شود که در جدول (۶) آورده شده است [۲۳].

جدول (۶): آنالیز طیف FT-IR پلی استایرن

مکانیسم	اعداد موجی
پیک جذبی مربوط به ارتعاش کششی C-H آروماتیک	۳۰۳۰-۳۰۸۰
پیک جذبی مربوط به ترکیب فرکانس‌های اورتون C-H آروماتیک	۱۶۵۰-۲۰۰۰
پیک جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-C آروماتیک	۱۴۷۵-۱۶۲۵
پیک جذبی مربوط به ارتعاش دگرشکلی پیوند C-H آروماتیک	۹۰۰-۱۲۵۰
پیک جذبی مربوط به ارتعاش دگرشکلی پیوند C-H آروماتیک	۶۵۰-۹۰۰



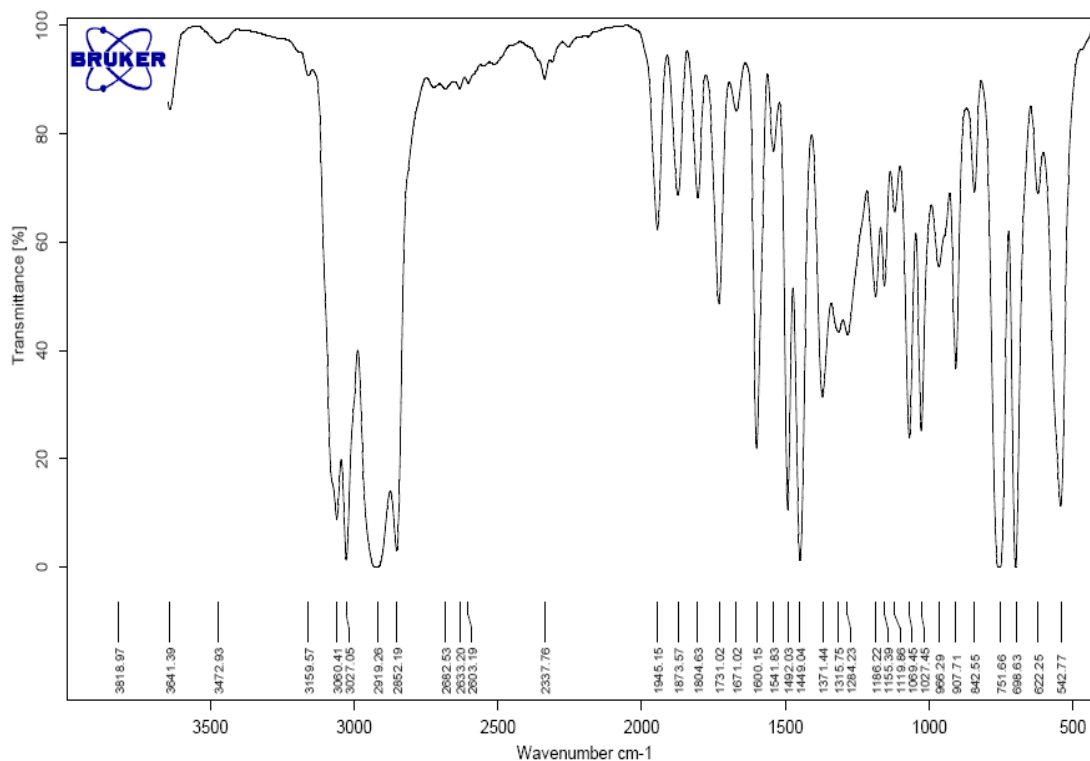
شکل (۱۰): طیف FT-IR کربن نانوتیوب چند جداره

طیف FT-IR کربن نانوتیوب چند جداره خریداری شده، یک پیک پهن در حدود  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۴۵ نشان می‌دهد، که می‌توان به ارتعاش کششی OH گروه کربوکسیل نسبت داد (شکل ۱۰). وجود گروه‌های کربوکسیل روی سطح نانوذرات کربن

وجود گروه‌های کربوکسیل روی سطح نانوذرات کربن

گرفته شده است. پیک در  $1635\text{ cm}^{-1}$  می تواند مرتبط با ارتعاش کششی کربن اسکلتی کربن نانوتیوب باشد. همچنین پیک ها در محدوده  $2856, 2925\text{ cm}^{-1}$  می تواند در نتیجه ارتعاش کششی C-H در گروه های کربوکسیل در نظر گرفته شود [24-26].

نانوتیوب چند جداره خریداری شده می تواند به دلیل اکسایش جزئی سطح نانوذرات کربن نانوتیوب چند جداره در طول خالص سازی به وسیله سازنده ایجاد شده باشد. پیک در  $1540\text{ cm}^{-1}$  نیز در نتیجه ارتعاش کششی آنیون carboxylate در نظر



شکل (۱۱): طیف FT-IR نانو کامپوزیت پلی استایرن- کربن نانوتیوب چند جداره

جدول (۷): آنالیز طیف FT-IR نانو کامپوزیت پلی استایرن- کربن نانوتیوب چند جداره

مکانیسم	اعداد موجی
پیک جذبی مربوط به ارتعاش کششی C-H آروماتیک	۳۰۳۰-۳۰۸۰
ارتعاش کششی C-H در گروه های کربوکسیل	۲۸۵۶-۲۹۲۵
پیک جذبی مربوط به ترکیب فرکانس های اورتون C-H آروماتیک	۱۶۵۰-۲۰۰۰
پیک جذبی مربوط به ارتعاش دگرشکلی پیوند C-H آروماتیک	۹۰۰-۱۲۵۰
پیک جذبی مربوط به ارتعاش دگرشکلی پیوند C-H آروماتیک	۶۵۰-۹۰۰

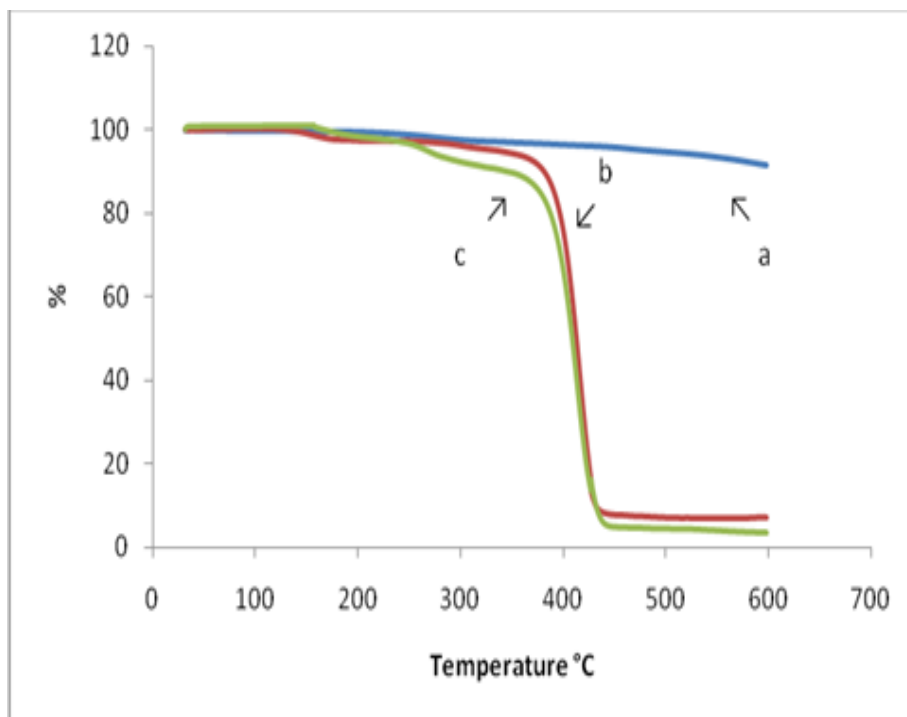
مطابق جدول هم پیک های جذبی شاخص پلی استایرن و هم پیک های جذبی شاخص کربن نانوتیوب در طیف FT-IR نانو کامپوزیت قابل مشاهده می باشد. بنابراین نتایج به دست آمده

آنالیز طیف FT-IR نانو کامپوزیت پلی استایرن- کربن نانوتیوب چند جداره با در نظر گرفتن پیک های شاخص برای اجزای سازنده نانو کامپوزیت در جدول (۷) آورده شده است.

### ۳-۷- بررسی نتایج پایداری حرارتی (TGA)

منحنی آنالیز ترموگراویمتری (TGA)، کربن نانوتیوب، PS خالص و نانو کامپوزیت پلی استایرن- کربن نانوتیوب حاصل از آزمایش شماره ۷ (جدول ۲) در شکل (۱۲) نشان داده شده است.

نشان می‌دهد، دو جز تشکیل دهنده نانو کامپوزیت به صورت سازگار در ساختار نانو کامپوزیت حضور دارند. تصور می‌شود عدم حضور پیک پهن در  $3445 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی OH گروه کربوکسیل کربن نانوتیوب در طیف نانو کامپوزیت، در نتیجه ایجاد برهمکنشهای شیمیایی بین پلیمر و کربن نانوتیوب بوده است.



شکل (۱۲): منحنی TGA مربوط به: (a): نانو ذره کربن نانوتیوب، (b): نانو کامپوزیت پلی استایرن- کربن نانوتیوب و (c): پلی استایرن

که علت این امر در نتیجه حضور کربن نانوتیوب و نیز وجود برهمکنش آن با پلی استایرن می‌باشد.

### ۴- نتیجه گیری

به منظور بهبود خواص مکانیکی PS تهیه نانو کامپوزیت پلی استایرن- کربن نانوتیوب با در نظر گرفتن تاثیر ۳ فاکتور (درصد کربن نانوتیوب چند جداره، دمای خشک شدن فیلم، مدت زمان همزدن پس از اضافه کردن کربن نانوتیوب) در سطوح مختلف با استفاده از روش رویه پاسخ (باکس- بنکن) انجام گرفت.

از بررسی منحنی‌های ترموگراویمتری بالا نتایج زیر حاصل می‌شود:

- ۱- کربن نانوتیوب چند جداره از پایداری حرارتی بسیار بالایی برخوردار بوده و ساختار آنها دستخوش تخریب نمی‌گردد.
- ۲- در نمودار PS که افت وزنی شدید در حوالی  $450^\circ \text{C}$  مربوط به تخریب ساختار PS می‌باشد و تا دمای حدود  $550^\circ \text{C}$  به طور کامل تخریب می‌شود.
- ۳- پایداری حرارتی نانو کامپوزیت پلی استایرن- کربن نانوتیوب نسبت به پلی استایرن خالص مقداری بهبود یافته است.

۷- نتایج حاصل از بررسی پایداری حرارتی با استفاده از تکنیک TGA نشان داد که نانو کامپوزیت بهینه دارای پایداری حرارتی بیشتری نسبت به پلی استایرن خالص است.

#### ۵- منابع

- [1] M. Vacaman & L. Redon, "Polymer Nanocomposites fundamental research to specific application", Mater. Sci., Vol. 273, pp. 223-227, 1995.
- [2] M. N. Ritther, "Polymeric delivery systems", Cer. Soc. Bull., Vol. 76, pp. 51-54, 1997.
- [3] V. Kazukauskas, V. Kalendra, C. W. Bumby, B. M. Ludbrook & A. B. Kaiser, "Electrical Conductivity of carbon nanotubes and polystyrene ecomposites", Phys Stat Sol. C, Vol. 5, pp. 3172-3174, 2008.
- [4] P. Dwivedi, S. S. Narvi & R. P. Tewari, "A Novel Ag/CS-PVC Nanomaterial with High Antimicrobial Properties: A Potential Self-Sterilizing Biomaterial", International Journal of Scientific and Research Publications, Vol. 2, pp. 1-5, 2012.
- [5] P. Sokhandani, A. A. Babaluo, M. Rezaei, M. Shahrezaei, A. Hasanzadeh, S. G. Mehmandoust & R. Mehdizadeh, "Nanocomposites of PVC/TiO<sub>2</sub> nanorods: Surface tension and mechanical properties before and after UV exposure", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 129, pp. 3265-3272, 2013.
- [6] J. Pagacz & K. Pielichowski, "Preparation and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposites-A review", Journal of Vinyl and Additive Technology, Vol. 15, pp. 61-76, 2009.
- [7] Z. N. Zhang, J. Zhang, P. Chen, Q. Zhang, J. S. He & G. H. Hu, "Enhanced interactions Between multi-walled carbon nanotubes and polystyrene induced by melt mixing", Carbon, Vol. 44, pp. 692-698, 2006.
- [8] V. Kazukauskas, V. Kalendra, C. W. Bumby, B. M. Ludbrook, A. B. Kaiser, "Electrical Conductivity of carbon nanotubes and polystyrene ecomposites", Phys Stat Sol. C, Vol. 5, pp. 3172-3174, 2008.

۱- خواص مکانیکی نانو کامپوزیت تهیه شده بررسی و مقادیر به دست آمده برای استحکام کششی (دو بار تکرار) فیلم‌های نانو کامپوزیتی به عنوان پاسخ برای تجزیه تحلیل داده‌ها با استفاده از آنالیز واریانس مورد استفاده قرار گرفت.

۲- با استفاده از نرم افزار Minitab 14 یک مدل ریاضی مناسب (Quadratic) بین متغیرهای مستقل (درصد کربن نانوتیوب، دمای خشک شدن فیلم و مدت زمان همزدن پس از اضافه کردن نانوذره) و پاسخ (مقدار استحکام کششی) به دست آمد.

۳- خطی بودن منحنی توزیع نرمال برای باقیمانده‌ها صحیح بودن مدل ارائه شده را اثبات نمود. با استفاده از روش ANOVA آنالیز داده‌ها انجام شد و مشخص گردید که در بازه اطمینان ۰/۰۱ میزان LoF برابر ۰/۵۳۵ می‌باشد که غیر قابل توجه بوده و به معنای قابل چشم پوشی بودن خطا است.

۴- بررسی نمودارهای دو بعدی و سه بعدی طرح رویه سطح نشان داد که با افزایش درصد وزنی کربن نانوتیوب، استحکام کششی افزایش می‌یابد. همچنین، بررسی نمودارهای دو بعدی و سه بعدی طرح رویه سطح نشان داد که با افزایش دمای خشک شدن فیلم، استحکام کششی کاهش در حالیکه افزایش مدت زمان همزدن باعث افزایش استحکام کششی می‌شود.

۵- توسط نرم افزار Minitab 14، شرایط بهینه تهیه نانو کامپوزیت پلی استایرن-کربن نانوتیوب بصورت یک درصد وزنی کربن نانوتیوب، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد برای خشک کردن فیلم نانو کامپوزیتی و یک ساعت مدت زمان همزدن محلول تعیین گردید. مقدار پاسخ پیش بینی شده تحت شرایط بهینه ۴۹ مگاپاسکال می‌باشد.

۶- نتایج حاصل از طیف سنجی (FT-IR) و تحلیل پیک‌های مربوطه نشان داد که عدم حضور پیک پهن در  $3445\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی OH گروه کربوکسیل کربن نانوتیوب در طیف نانو کامپوزیت، احتمالاً در نتیجه ایجاد برهمکنشهای شیمیایی بین پلیمر و کربن نانوتیوب بوده است.

- پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، صفحه ۱۹۳-۲۰۳، ۱۳۹۴.
- [18] S. T. Olalekan, M. F. Alkathib, F. Yusof, Q. H. Shah & S. A. Muyibi, "Effect of Processing Conditions in the Preparation of PP-Ternary Nanocomposite Using MWCNT as Secondary Filler", *Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 5, pp. 139-144, 2011.
- [۱۹] م. فریودی و م. قاسمی، "کاربرد روش تاگوچی برای بهینه سازی خواص مکانیکی نانو کامپوزیت پلی وینیل کلراید-مونت موریلونیت"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، صفحه ۱۷۹-۱۹۰، ۱۳۹۴.
- [20] T. Canel, A. U. Kaya & B. Çelik, "Parameter optimization of nanosecond laser for microdrilling on PVC by Taguchi method Original Research Article" *Optics & Laser Technology*, Vol. 44, pp. 2347-2353, 2012.
- [21] E. Hakimian & A. B. Sulong, "Analysis of warpage and shrinkage properties of injection-molded micro gears polymer composites using numerical simulations assisted by the Taguchi method", *Materials & Design*, Vol. 42, pp. 62-71, 2012.
- [22] R. H. Myers, D. C. Montgomery, "Response Surface Methodology", John Wiley and Sons. New York, 1995.
- [23] K. Kaniappan & S. Latha, "Certain Investigations on the Formulation and Characterization of Polystyrene/Poly(methyl methacrylate) Blends", *International Journal of ChemTech Research*, Vol. 3, pp. 708-717, 2011.
- [24] H. Y. Huang, R. T. Yang, D. Chinn & C. L. Munson, "Amine-Grafted MCM-48 and Silica Xerogel as Superior Sorbents for Acidic Gas Removal from Natural Gas", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, pp. 2427-2433, 2003.
- [25] G. Ovejero, J. L. Sotelo, M. D. Romero, A. Rodriguez, M. A. Ocana, G. Rodriguez & J. Garcia, "Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, pp. 2206-2212, 2006.
- [9] Z. Wang, M. Lu, L. LiH & X-Y. Guo, "SWNTs-polystyrene composites preparations and electrical properties research", *Mater Chem Phys*, Vol. 100, pp. 77-81, 2006.
- [10] H. T. Ham, Y. S. Choi, M. G. Chee & I. J. Chung, "Single wall carbon nanotubes covered With polystyrene nanoparticles by in-situ mini emulsion polymerization", *J. Polym Sci Part A: Polym Chem*, Vol. 44, pp. 573-584, 2006.
- [11] B. Safadi, R. Andrews & E. A. Grulke, "Multi-walled carbon nanotube polymer composites: synthesis and characterization of thin films", *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 84, pp. 2660-2669, 2002.
- [12] J. Q. Pham, C. A. Mitchell, J. L. Bahr, J. M. Tour, R. Krishnamoorti & P. F. Green, "Glass Transition of polymer/single-walled carbon nanotube composite films", *J. Polym. Sci. Polym. Phys*, Vol. 41, pp. 3339-3345, 2003.
- [13] U. K. Miftah, V. G. Gomes & I. S. Altarawneh, "Synthesizing polystyrene/carbon nanotube composites by emulsion polymerization with non-covalent and covalent functionalization", *Carbon*, Vol. 48, pp. 2925-2933, 2010.
- [14] D. I. J. Sudarisman, "The effect of processing parameters on the flexural properties of unidirectional carbon fibre reinforced polymer (CFRP) composites", *Materials Science and Engineering*, Vol. 498A, pp. 65-68, 2008.
- [15] Y. Wan, C. Xiong, J. Yu & D. Wen, "Effect of processing parameters on electrical resistivity and thermo-sensitive properties of carbon-black/styrene-butadiene-rubber composite membranes", *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 1769-1779, 2005.
- [16] F. D. P. Cota, T. H. Panzera, M. A. Schiavon, A. L. Christoforo, P. H. R. Borges, C. Bowen & F. Scarpa, "Full factorial design analysis of carbon nanotube polymer-cement composites", *Materials Research*, Vol. 15, pp. 573-580, 2012.
- [۱۷] ع. خطیبی، ر. ابراهیمی کهریزسنگی و م. قشنگ، "بررسی اثر پارامترهای دما و pH بر مورفولوژی میکروکره‌های کامپوزیتی نانو اکسید تیتانیوم/کربن سنتز شده به روش سولوترمال"، فصلنامه علمی



- [26] S. Goyanes, G. R. Rubiolo, A. Salazar, A. Jimeno, M. A. Corcuera & I. Mondragon, "Carboxylation Treatment of Multiwalled Carbon Nanotubes Monitored by Infrared and Ultraviolet Spectroscopies and Scanning Probe Microscopy", *Diamond Relat. Mater.*, Vol. 16, pp. 412–417, 2007.