

تهیه نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید - پلی آنیلین - کربن نانوتیوب تک جداره با ویژگی‌های مکانیکی بهبود یافته با بکارگیری روش رویه پاسخ

سلدا خیاطی^۱، مریم فربودی^{۲*}

گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

چکیده: در این پژوهش، به منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی پلی آنیلین تهیه نانوکامپوزیت آن با پلی وینیل کلرید و نانولوله کربنی به عنوان عامل تقویت کننده مدنظر قرار گرفت. نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید - پلی آنیلین - نانولوله کربنی از روش اختلاط نانولوله کربنی با محلول پلی وینیل کلرید دارای پلی آنیلین دیسپرس شده سنتز گردید. روش قالب‌ریزی محلولی برای تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. اثر ۳ فاکتور شامل درصد وزنی نانولوله کربنی، دمای خشک شدن فیلم، مدت زمان سونیکاسیون محلول نانوکامپوزیت در سطوح گوناگون با استفاده از طراحی باکس بنکن (روش رویه پاسخ) مورد بررسی قرار گرفت. مطابق این روش تعداد ۱۵ آزمایش انجام گرفت. مقدارهای ثبت شده برای استحکام کششی فیلم‌های نانوکامپوزیتی به عنوان پاسخ برای تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از آنالیز واریانس مورد استفاده قرار گرفت. خطی بودن منحنی توزیع نرمال برای باقیمانده‌ها صحیح بودن مدل ارائه شده را اثبات نمود. بررسی نمودارهای دو بعدی و سه بعدی طرح رویه پاسخ نشان داد که با افزایش درصد وزنی نانولوله‌ی کربنی تا ۰/۶۶٪ استحکام کششی افزایش می‌یابد. در حالی که افزایش بیش از آن باعث کاهش استحکام کششی می‌شود. همچنین با کاهش دمای خشک شدن فیلم، استحکام کششی افزایش در حالی که افزایش مدت زمان سونیکاسیون باعث افزایش استحکام کششی می‌شود. همچنین، برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی فیلم‌های نانوکامپوزیت تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های طیف سنجی FT-IR، SEM، TGA مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی وینیل کلرید، پلی آنیلین، نانولوله کربنی، روش رویه پاسخ

KEYWORDS: Nanocomposites, polyvinyl chloride, polyaniline, carbon nanotubes, response surface method

مقدمه

نانوکامپوزیت‌ها، معرفی و توسعه یافته‌اند. نانوکامپوزیت ماده مرکبی است که حداقل یکی از فازهای تشکیل دهنده آن دارای ابعاد بین (۱ تا ۱۰۰) نانومتر باشند [۱،۲]. در بین نانوکامپوزیت‌ها بیشترین توجه به نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری معطوف است. یکی از دلایل

در سال‌های اخیر پژوهشگران دریافته‌اند که چنانچه مواد در مقیاس‌های کوچک‌تر تهیه شود، پیوندهایی که ماده با ابعاد کوچک با فازهای اطراف خود برقرار می‌کند، به مراتب قوی‌تر از مقیاس‌های بزرگ‌تر است. بر این اساس شاخه جدیدی از کامپوزیت به نام

*E-mail: m.farbodi@iaut.ac.ir

*عهده‌دار مکاتبات

با افزایش محتوای نانولوله کربنی در ماتریس پلی وینیل کلرید می‌باشد [۱۲]. در سال ۲۰۱۵ بر روی نانولوله‌های کربنی در مقابل نانوذره‌های پلی آنیلین، که کدام مبدل فرصت‌های بهتری را برای طراحی یک الکتروود یون گزین با تماس پایدار جامدی فراهم می‌سازد، پژوهشی انجام شد. این امر شامل ساخت و ارزیابی مقایسه‌ای ویژگی‌های کارکردی نانولوله‌های کربنی چندجداره و نانوذره‌های پلی آنیلین به‌عنوان مبدل‌های یون به الکترون بین یک لایه‌ی پلی وینیل کلرید آغشته به یون بر و الکترون‌های کربنی شیشه‌ای می‌باشد. به نظر می‌رسد حضور نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های پلی آنیلین با دارا بودن ویژگی‌های الکترونیکی و شیمیایی قوی، پایداری بیشتری به سیگنال الکتریکی افزوده است [۱۳]. در سال ۲۰۱۴ بر روی تشکیل، انتقال بار و ویژگی‌های مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های نانولوله‌ی کربنی/ پلی وینیل کلرید پژوهشی انجام شد. نانوکامپوزیت‌های نانولوله‌ی کربنی چندجداره/ پلی وینیل کلرید با محتوای وزنی ۴۴/۴ درصد از نانولوله کربنی چندجداره با مخلوط کردن حلال و روش ریختگی تهیه گردید. با استفاده از آنالیز حرارتی می‌توان مشاهده نمود که با افزایش درصد وزنی نانولوله‌ی کربنی چندجداره افزایش یکنواخت چشمگیری در پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌ها به وجود می‌آید [۱۴]. بررسی منابع نشان می‌دهد تعیین شرایط بهینه از روش بررسی تاثیر فاکتورهای موثر بر روی ویژگی‌های نانوکامپوزیت تهیه شده بخش زیاد کار پژوهشی را به خود اختصاص می‌دهد [۱۹-۱۵]. امروزه استفاده از روش‌های کارآمد طراحی آزمایش، که قادر به کاهش تعداد آزمایش‌های مورد نیاز از روش ترکیب متغیرها و بررسی هم‌زمان اثر آنها بوده و نیز به علت صرفه جویی در وقت و هزینه ترجیح داده می‌شود. از آنجایی که بهینه سازی فرآیند تهیه نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید - پلی آنیلین - کربن نانوتیوب نیازمند انجام آزمایش‌های متعدد به علت تعدد پارامترهای موثر در فرآیند تولید می‌باشد، از این رو استفاده از روش رویه پاسخ جهت طراحی آزمایش مورد نظر است. روش رویه پاسخ، خانواده‌ای از روش‌های آماری و ریاضی برای توسعه، بهبود و بهینه سازی فرآیندهاست که از روش کاهش تعداد آزمایش‌ها باعث صرفه جویی در وقت و هزینه نیز می‌گردد [۲۰].

لذا در کار پژوهشی حاضر، به منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی پلی آنیلین و با هدف گسترش دامنه کاربرد آن، تهیه نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید با پلی آنیلین و کربن نانوتیوب تک جداره مد نظر می‌باشد. با توجه به رقابت شدید صنایع جهت تولید محصول‌هایی با کیفیت بالا و قیمت پایین، در تهیه نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید و پلی آنیلین تقویت شده با کربن نانوتیوب تک جداره، از روش رویه پاسخ

گسترش نانوکامپوزیت‌های پلیمری، ویژگی‌های بی نظیر مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی آن است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری عموماً دارای استحکام بالا، وزن کم، پایداری حرارتی بالا، رسانایی الکتریکی بالا و مقاومت شیمیایی بالایی هستند [۳]. اکسیدهای فلزی با ساختاری سه بعدی، خاک رس با ساختاری لایه‌ای و دو بعدی و نانولوله‌های کربنی با ساختاری یک بعدی به عنوان جز تقویت کننده با درصد وزنی خیلی کم (اغلب کمتر از ۶٪ وزنی) می‌باشد. استفاده از نانو ذره‌هایی مانند: خاک رس، نانوالیاف و نانولوله‌های کربنی... با داشتن نسبت سطح زیاد در مقایسه با فازهای تقویت کننده‌ی سنتی مانند شیشه، تالک و غیره باعث شده تا اثر زیادی روی ویژگی‌هایی مانند سختی، استحکام و مقاومت در برابر ضربه و غیره داشته باشند [۴،۵]. به عنوان مثال تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمرهایی چون پلی وینیل کلرید با نانوساختارهایی چون کربن نانوتیوب گزارش شده است [۶]. در این میان کربن نانوتیوب‌ها به علت دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد، از جمله ویژگی‌های مکانیکی فوق العاده، پایداری حرارتی بالا، سبکی، ابعاد نانومتری و غیره به‌عنوان یکی از افزودنی‌های ایده آل جهت سنتز نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری به کار برده می‌شود. نانولوله‌های کربنی ساختارهای کربنی طویل، تو خالی و استوانه‌ای شکل هستند. نانوتیوب‌ها مقاومت خوبی در برابر مواد شیمیایی داشته و از پایداری گرمایی بالایی برخوردارند. قطر آنها حدود ۱۰۰ نانومتر است. دو نوع ساختار متفاوت نانولوله کربن وجود دارد: نانولوله تک جداره - نانولوله چندجداره [۸،۷].

پلیمرهای رسانا زمینه پژوهشی جالبی در دو دهه اخیر بوده‌اند. متداول‌ترین این پلیمرها: پلی تیوفن، پلی استیلن، پلی آنیلین، پلی پیرول می‌باشند. آنیلین یک ماده روغنی آلی است که به طور عمده در ساخت مواد شیمیایی رنگ‌های نساجی و لاستیک کاربرد دارد.

پلیمرها و از جمله پلی وینیل کلرید به علت دارا بودن مزایایی چون ارزانی، انعطاف پذیری، قابلیت فراورش، سبکی و و دارای کاربردهای وسیعی در صنعت می‌باشند. با وجود این ویژگی‌های مکانیکی ضعیف آنها مانع به‌کارگیری آنها در زمینه‌هایی می‌شود که نیازمند موادی با ویژگی‌های مکانیکی بالا می‌باشد. یکی از راهکارهای موجود برای تقویت این ویژگی تهیه‌ی نانو کامپوزیت از روش افزایش نانو فیلر به زمینه پلیمری می‌باشد [۹-۱۱].

در سال ۲۰۰۷ نانوکامپوزیت‌های پلی وینیل کلرید با نانولوله‌های کربنی چند جداره و نانو لوله‌های کربنی تک جداره در محلول تتراهیدروفوران تهیه و به دنبال آن ریخته‌گری فیلم انجام شد. اندازه‌گیری‌های الکتریکی به‌دست آمده نشان دهنده افزایش رسانایی

جدول ۱- متغیرها و سطح‌های آن‌ها در طراحی آزمایش

تعداد فاکتورها	فاکتورها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
۱	درصد کربن نانوتیوب تک جداره اصلاح شده (A)	۰/۳۳	۰/۶۶	۱/۰۰
۲	دمای خشک شدن فیلم (B)	۲۵°C	۵۰°C	۷۵°C
۳	مدت زمان سونیکاسیون پس از اضافه کردن نانو ذره (C)	۵ Min	۱۰ Min	۱۵ Min

جدول ۲- مشخصات آزمایش‌ها بر اساس فاکتورها و سطح‌های آن‌ها

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

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 می‌باشد. معمولاً در روش باکس بنکن متغیر پاسخ (y) توسط معادله درجه دوم زیر مدل می‌شود:

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

که در آن x_i ، β_0 ، β_1 ، β_2 ، β_3 ، β_{12} ، β_{13} ، β_{23} به ترتیب بیانگر متغیرها، تعداد متغیرها، ثابت مدل، ضرایب متغیرها، ضریب پارامتر درجه‌ی دو،

جهت بهینه سازی پارامترهای موثر استفاده شده است. لازم به ذکر است که برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید - پلی آنیلین - کربن نانوتیوب تهیه شده نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

اتیل متیل کتون محصول شرکت مرک، کربن نانوتیوب تک جداره محصول شرکت سیگما - آلدريج، آنیلین (دوبار تقطیر شده) محصول شرکت مرک، پلی وینیل کلرید ساخت پتروشیمی خوزستان.

بررسی ویژگی‌ها

جهت ثبت طیف‌های FTIR پلی وینیل کلرید، پلی آنیلین، کربن نانوتیوب تک جداره و نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید - پلی آنیلین - کربن نانوتیوب از طیف سنج مدل Tensor 27- Bruker ساخت کمپانی بروکر آلمان استفاده شد. برای ثبت منحنی‌های تنش - کرنش از دستگاه کشش مدل ۶۳۸ Zwick/Roell-ASTM، ساخت کشور آلمان استفاده شد. برای تعیین ویژگی‌های مکانیکی، فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی وینیل کلرید-پلی آنیلین - کربن نانوتیوب با ابعاد ۵×۱ سانتی متر و سرعت کشش ۱۰ mm/min و در دمای محیط تحت آزمون مکانیکی با دو بار تکرار قرار گرفت. گرما وزن سنجی برای نمونه به‌وسیله دستگاه TGA مدل PL-TGA شرکت Polymer Laboratories آلمان انجام شد. برای این منظور نمونه‌ها به شکل پودر و به مقدار ۱۰ mg تهیه شد. این آزمون با نرخ ۱۰ درجه بر دقیقه تا دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس در محیط اتمسفر انجام شد.

طراحی آزمایش

در پژوهش حاضر به منظور طراحی آزمایش، آنالیز نتیجه‌ها و بهینه‌سازی از روش باکس بنکن (BBD) با استفاده از نرم افزار Minitab 14 استفاده شد. اثر ۳ فاکتور، درصد وزنی کربن نانوتیوب تک جداره اصلاح شده (A)، دمای خشک شدن فیلم (B) و مدت زمان سونیکاسیون پس از اضافه کردن کربن نانوتیوب (C)، هر کدام در ۳ سطح طبق جدول ۱ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به متغیرها 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:

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

و ضریب تقابل پارامترهاست. متغیر پاسخ (Y) نیز برای طراحی فوق، استحکام کششی فیلم‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده مطابق بخش ۲-۵ می‌باشد. [۲۰].

روش تهیه نانوکامپوزیت

برای تهیه نانوکامپوزیت از روش محلولی استفاده شد. به این منظور مقدار ثابت ۰/۵۴ گرم پلی وینیل کلراید در ۴۰ میلی لیتر حلال اتیل متیل کتون به طور کامل حل گردید. سپس مقدار ثابت ۰/۰۶ گرم پلی آنیلین سنتز شده مطابق رفرنس [۲۱]، به محلول اضافه گردید و به مدت زمان ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد. سپس کربن نانوتیوب تک جداره با درصدهای وزنی گوناگون (۰/۳۳، ۰/۶۶ و ۱/۰۰ درصد وزنی) به محلول پلی وینیل کلرید و پلی آنیلین اضافه شد، و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد و سپس محلول در زمان‌های گوناگون (۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه) در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت [۶].

روش تهیه فیلم‌های پلیمری

به منظور تهیه فیلم‌های پلیمری، محلول تهیه شده را در پلیت‌های دایره‌ای شکل به قطر ۱۰ سانتیمتر ریخته و در دمای ۲۵، ۵۰، ۷۵ درجه سلسیوس خشک شدند. پس از گذشت ۲۴ ساعت نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به آسانی از پلیت جدا شدند. برای تعیین ویژگی‌های مکانیکی، فیلم‌های نانوکامپوزیتی با ابعاد ۵×۱ سانتی متر و سرعت کشش ۱۰ mm/min و در دمای محیط تحت آزمون مکانیکی با دو بار تکرار قرار گرفت. از داده‌های به‌دست آمده، مقدارهای استحکام کششی برای هریک از فیلم‌ها استخراج و در جدول ۳ جمع‌آوری گردید.

نتیجه‌ها و بحث

مدل سازی

مدل طراحی Quadratic می‌باشد. نتیجه‌های حاصله یعنی میزان استحکام کششی برای تمام فیلم‌های نانوکامپوزیتی در جدول ۳ آورده شده است. همچنین در این جدول نتیجه‌های پیش بینی شده از مدل Quadratic نیز ارائه شده است. نزدیکی نتیجه‌های به دست آمده می‌تواند دلیلی بر درستی مدل ارائه شده باشد.

آنالیز پاسخ

پس از استخراج نتیجه‌های حاصل از انجام آزمایش‌ها امکان

جدول ۳- مقایسه استحکام کششی به‌دست آمده از نتیجه‌های آزمایشگاهی و استحکام کششی پیش بینی شده به روش رویه پاسخ

شماره نمونه	استحکام کششی پیش بینی شده به روش رویه پاسخ	استحکام کششی به‌دست آمده از نتیجه‌های آزمایشگاهی
۱	۳۸/۰۰۰	۳۷
۲	۳۸/۰۰۰	۳۷
۳	۳۲/۵۰۰	۳۳
۴	۴۰/۲۵۰	۴۱
۵	۳۹/۳۷۵	۴۰
۶	۳۷/۱۲۵	۳۷
۷	۵۵/۷۵۰	۵۵
۸	۴۰/۵۰۰	۴۰
۹	۴۱/۱۲۵	۴۰
۱۰	۳۷/۳۷۵	۳۷
۱۱	۴۱/۶۲۵	۴۲
۱۲	۴۴/۸۷۵	۴۶
۱۳	۲۷/۶۲۵	۲۷
۱۴	۵۶/۸۷۵	۵۷
۱۵	۳۸/۰۰۰	۴۰

جدول ۴- ضرایب پارامترها در مدل ارائه شده از روش RSM

منبع تغییر	خطای استاندارد	ضریب تخمین زده شده
عرض از مبدأ	۰/۸۶۶۰	۳۸/۰۰۰۰
A	۰/۵۳۰۳	۱/۸۷۵۰
B	۰/۵۳۰۳	-۴/۰۰۰۰
C	۰/۵۳۰۳	۵/۸۷۵۰
A ²	۰/۷۸۰۶	-۲/۱۲۵۰
B ²	۰/۷۸۰۶	۰/۶۲۵۰
C ²	۰/۷۸۰۶	۶/۳۷۵۰
AB	۰/۷۵۰۰	۳/۰۰۰۰
AC	۰/۷۵۰۰	۵/۷۵۰۰
BC	۰/۷۵۰۰	-۲/۰۰۰۰

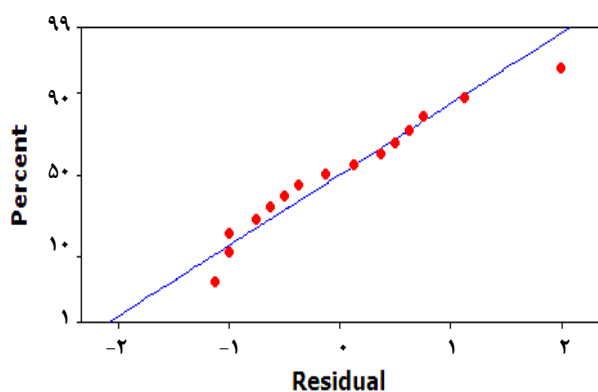
استخراج یک مدل ریاضی مناسب بین متغیرهای مستقل (درصد کربن نانوتیوب، دمای خشک شدن فیلم و مدت زمان سونیکاسیون) و متغیر وابسته (مقدار استحکام کششی) مورد مطالعه قرار گرفت. مدلی که داده‌ها از لحاظ آماری در آن محاسبه شده‌اند مدل ریاضی Quadratic می‌باشد. با استفاده از نرم افزار Minitab 14 یک مدل ریاضی به‌دست آمد که ضرایب هر کدام از پارامترها در این مدل ریاضی همراه با ویژگی‌های دیگر در جدول ۴ آورده شده است.

معادله درجه دوم زیر برای نشان دادن ارتباط متغیرهای مستقل

جدول ۵- آنالیز واریانس به دست آمده از روش رویه پاسخ

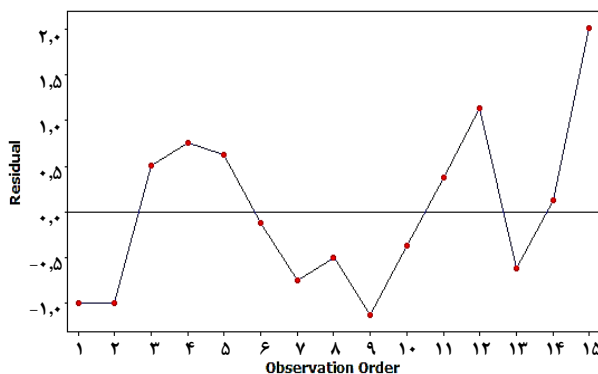
منبع تغییر	DF	مجموع مربعات	واریانس	F	P	وضعیت
رگرسیون	۹	۷۹۲/۳۵۰	۸۸/۰۳۹	۳۹/۱۳	۰/۰۰۰	قابل توجه
خطی	۳	۴۳۲/۲۵۰	۱۴۴/۰۸۳	۶۴/۰۴	۰/۰۰۰	-
توان ۲	۳	۱۷۵/۸۵۰	۵۸/۶۱۷	۲۶/۰۵	۰/۰۰۲	-
اثرات متقابل	۳	۱۸۴/۲۵۰	۶۱/۴۱۷	۲۷/۳۰	۰/۰۰۲	-
خطای باقیمانده	۵	۱۱/۲۵۰	۲/۲۵۰	-	-	-
Lack-of-Fit	۳	۵/۲۵۰	۱/۷۵۰	۰/۵۸	۰/۶۸۱	غیر قابل توجه
خطای خالص	۲	۶/۰۰۰	۳/۰۰۰	-	-	-
کل تصحیح شده	۱۴	۸۰۳/۶۰۰	-	-	-	-

Normal Probability Plot of the Residuals



شکل ۱- منحنی فراوانی توزیع نرمال

Residuals Versus the Order of the Data (response is results)



شکل ۲- مقدارهای باقیمانده بر حسب ترتیب آزمایش‌ها

در نمودار ۱ توزیع مقدارهای باقیمانده بر حسب درصد فراوانی حاصل (توزیع نرمال) رسم شده است. خطی بودن منحنی توزیع نرمال برای باقیمانده‌ها بیانگر صحیح بودن مدل ارائه شده است. در شکل ۲ مقدارهای باقیمانده بر حسب شماره آزمایش‌ها نمایش داده شده است. تصادفی بودن توزیع باقیمانده نشان دهنده صحت مدل انتخاب شده می‌باشد.

(پارامترها) کد شده و متغیر وابسته (پاسخ) ارائه شده است.

$$R = 38/00 + 1/87A - 4/00B + 5/87C - 2/12A^2 + 0/62B^2 + 6/37C^2 + 3/00AB + 5/75AC - 2/00BC$$

در این معادله R مقدار استحکام کششی (پاسخ) می‌باشد. ضرایب پارامترهای A، B، C از رگرسیون تاثیرات خطی ضرایب اثر متقابل پارامترها AB، AC، BC از رگرسیون تاثیرات برهمکنش پارامترها و ضریب A²، B²، C² از رگرسیون تاثیرات توان ۲ به دست می‌آیند. مطابق نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۵، اثر مربوط به جمله‌های خطی، جمله‌های مربوط به اثرات درجه دوم و همچنین عبارت‌های مربوط به برهمکنش‌ها معنی‌دار می‌باشند. جدول شماره ۵

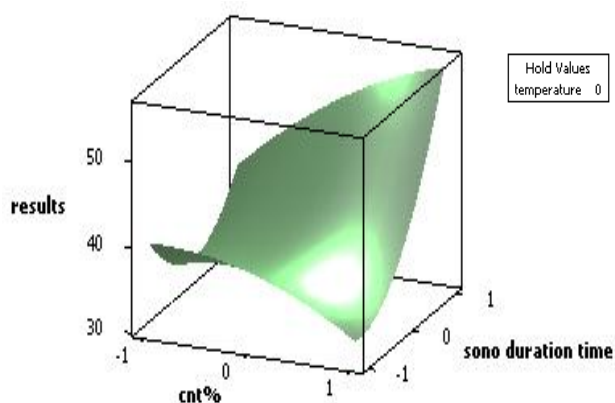
آنالیز واریانس

آنالیز واریانس معیاری برای تعیین کیفیت مدل می‌باشد. جدول آنالیز واریانس برای مدل ارائه شده در زیر آورده شده است. مقدار F برای مدل به دست آمده برای این مطالعه برابر ۳۹/۱۳ می‌باشد که نشان دهنده دقت مدل می‌باشد. در بازه اطمینان ۰/۰۱ میزان LoF برابر ۰/۵۸ می‌باشد که غیر قابل توجه (Not Significant) می‌باشد یعنی میزان خطا قابل چشم پوشی است (خطا در مقابل مدل ارائه شده قابل توجه نمی‌باشد) یعنی فقط ۰/۰۱٪ احتمال وجود دارد که این مقدار بزرگ F از نویز حاصل شده باشد. نتیجه‌های حاصل نشان دادند که این مدل رگرسیون دارای مقدار بزرگی از ضریب همبستگی (R²=۹۸/۰۶) می‌باشد این مقدار R² دلالت بر این دارد که ۹۸/۶٪ از تغییرات در مقدار استحکام کششی به وسیله متغیرهای مستقل به دست می‌آید و این مدل فقط ۱/۴٪ از تغییرات را نمی‌تواند توضیح دهد.

مطالعه اعتبار معادله رگرسیون حاصل

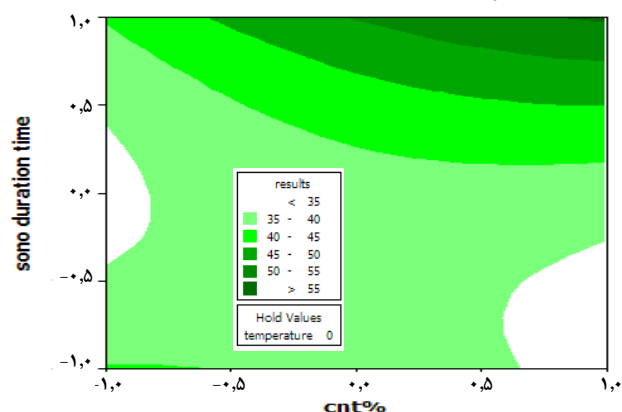
به منظور مطالعه اعتبار معادله‌های حاصل، مقدارهای باقیمانده (اختلاف بین پاسخ‌های تجربی و پاسخ‌های پیش بینی شده) مقایسه گردید.

Surface Plot of results vs sono duration time, cnt%



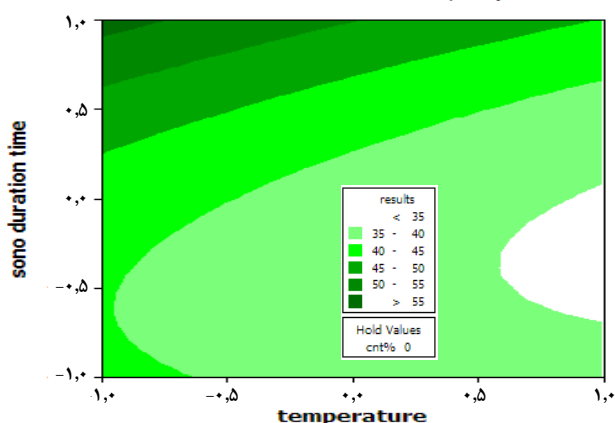
شکل ۴- تاثیر فاکتورهای درصد کربن نانوتیوب و مدت زمان سونیکاسیون بر روی مقدار استحکام کششی در حضور مقدار ثابت از فاکتور دما به صورت رویه پاسخ یا سه بعدی

Contour Plot of results vs sono duration time, cnt%



شکل ۳- تاثیر فاکتورهای درصد کربن نانوتیوب و سونیکاسیون بر روی مقدار استحکام کششی در حضور مقدار ثابت از فاکتور دما به صورت کنتور یا دوبعدی

Contour Plot of results vs sono duration time, temperature



شکل ۵- تاثیر فاکتورهای مدت زمان سونیکاسیون و دما بر روی مقدار استحکام کششی در حضور مقدار ثابت از درصد وزنی کربن نانوتیوب به صورت کنتور یا دوبعدی

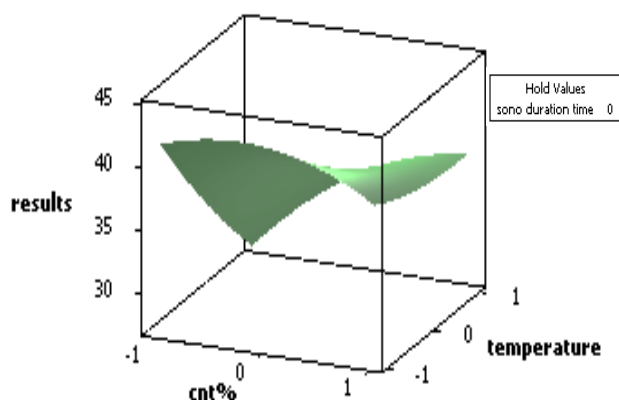
مشخص است با افزایش دما استحکام کششی کاهش می‌یابد و همین‌طور با افزایش مدت زمان سونیکاسیون استحکام کششی افزایش می‌یابد. شکل ۷ تاثیر فاکتورهای دما و درصد وزنی کربن نانوتیوب را بر روی استحکام کششی فیلم‌های نانوکامپوزیتی در حضور مقدار ثابت از مدت زمان سونیکاسیون به صورت کنتور یا دو بعدی نشان می‌دهد. این شکل بیانگر این است که با افزایش درصد وزنی کربن نانوتیوب تا مقدار مشخص (۰/۶۶ درصد)، همچنین با کاهش دما تا مقدار معین (۵۰ درجه سلسیوس) استحکام کششی فیلم‌های نانوکامپوزیتی افزایش می‌یابد. شکل ۸ نیز تاثیر دو فاکتور دما و درصد وزنی کربن نانوتیوب را بر روی استحکام کششی در حضور مقدار ثابت مدت زمان سونیکاسیون به صورت رویه پاسخ یا سه بعدی نشان می‌دهد.

بررسی اثر فاکتورها بر پاسخ و بهینه سازی

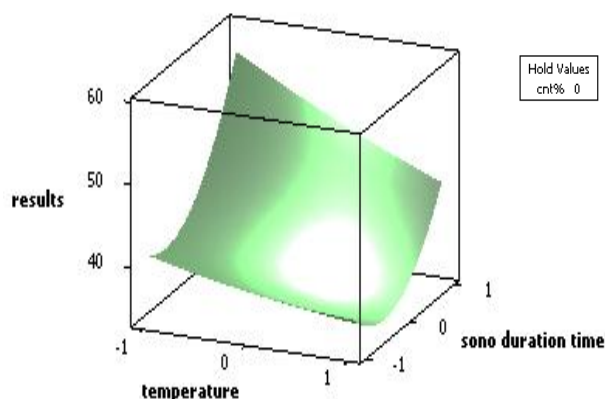
به منظور مشاهده و بررسی اثر پارامترها بر روی پاسخ از رسم شکل‌های دو بعدی و سه بعدی مربوطه استفاده گردید. شکل ۳ تاثیر فاکتورهای درصد کربن نانوتیوب و مدت زمان سونیکاسیون را بر روی استحکام کششی فیلم‌های نانوکامپوزیتی در حضور مقدار ثابت از فاکتور دما به صورت کنتور یا دو بعدی نشان می‌دهد. این شکل بیانگر این است که با افزایش مقدار درصد وزنی کربن نانوتیوب و همچنین افزایش مدت زمان انجام سونیکاسیون استحکام کششی فیلم‌های نانوکامپوزیتی افزایش می‌یابد.

شکل ۴ نیز تاثیر دو فاکتور درصد کربن نانوتیوب و مدت زمان سونیکاسیون را بر روی استحکام کششی در حضور مقدار ثابت فاکتور دما به صورت رویه پاسخ یا سه بعدی نشان می‌دهد. چنانچه از شکل مشخص است با افزایش درصد وزنی کربن نانوتیوب استحکام کششی افزایش می‌یابد در مورد مدت زمان سونیکاسیون نیز آنچه که مشخص است این است که با افزایش انجام عمل سونیکاسیون مقدارهای استحکام کششی افزایش یافته است. شکل ۵ تاثیر فاکتورهای مدت زمان سونیکاسیون و دما را بر روی استحکام کششی فیلم‌های نانوکامپوزیتی در حضور مقدار ثابت از فاکتور درصد وزنی کربن نانوتیوب به صورت کنتور یا دو بعدی نشان می‌دهد. این شکل بیانگر این است که با افزایش مدت عمل سونیکاسیون استحکام کششی افزایش می‌یابد. درحالی که با افزایش دما استحکام کششی فیلم‌های نانوکامپوزیتی نیز کاهش می‌یابد. شکل ۶ نیز تاثیر دو فاکتور دما و مدت زمان سونیکاسیون را بر روی استحکام کششی در حضور مقدار ثابت درصد وزنی کربن نانوتیوب به صورت رویه پاسخ یا سه بعدی نشان می‌دهد. چنانچه از شکل

Surface Plot of results vs temperature, cnt%

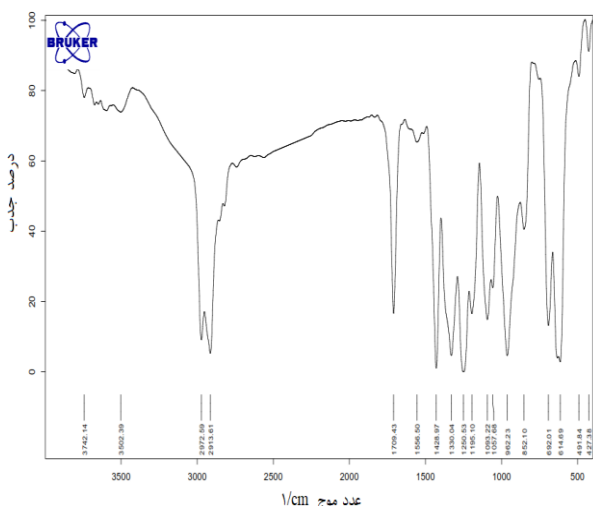


Surface Plot of results vs sono duration time, temperature



شکل ۸ - تاثیر فاکتورهای دما و درصد وزنی کربن نانوتیوب بر روی مقدار استحکام کششی در حضور مقدار ثابت از فاکتور مدت زمان سونیکاسیون به صورت رویه پاسخ یا سه بعدی

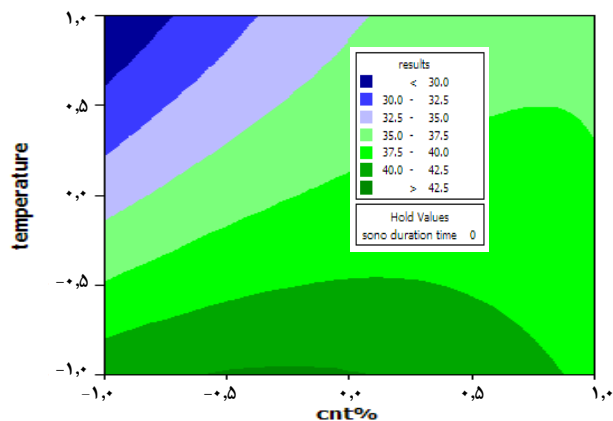
شکل ۶ - تاثیر فاکتورهای دما و مدت زمان سونیکاسیون بر روی مقدار استحکام کششی در حضور مقدار ثابت درصد وزنی کربن نانوتیوب به صورت رویه پاسخ یا سه بعدی



شکل ۹ - طیف FT-IR پلی وینیل کلرید خالص

نانو تیوب تک جداره و نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-کربن نانوتیوب تک جداره به ترتیب در شکل‌های ۹، ۱۰، ۱۱ نشان داده شده است. در طیف FT-IR پلی وینیل کلرید پیک جذبی در محدوده $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی پیوند C-H مربوط است. پیک جذبی در طول موج‌های بالای این محدوده به ارتعاش کششی نامتقارن C-H و پیک جذبی در طول موج‌های پایین این محدوده به ارتعاش کششی متقارن C-H نسبت داده می‌شود. پیک در حوالی 1400 cm^{-1} مربوط به باند خمشی C-H آلیفاتیک است. باند کششی پیوند C-C زنجیره اصلی پلی وینیل کلرید در محدوده $1100-1000 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود. سرانجام پیک در محدوده $600-650 \text{ cm}^{-1}$ به باند C-Cl مربوط است که از ویژگی‌های PVC می‌باشد.

Contour Plot of results vs temperature, cnt%

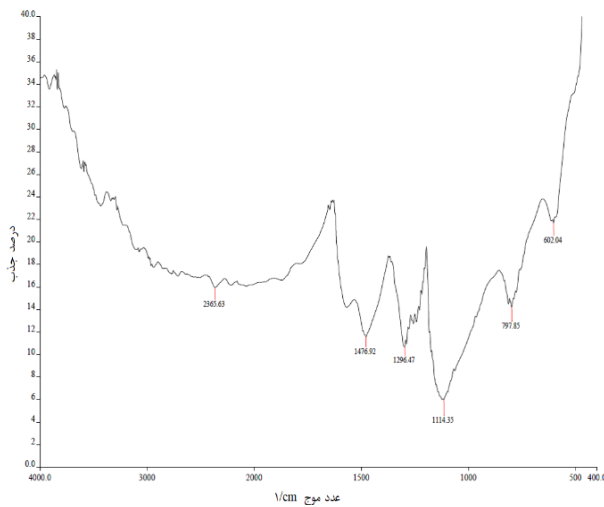


شکل ۷- تاثیر فاکتورهای دما و درصد وزنی کربن نانوتیوب بر روی مقدار استحکام کششی در حضور مقدار ثابت مدت زمان سونیکاسیون به صورت کنتور یا دوبعدی

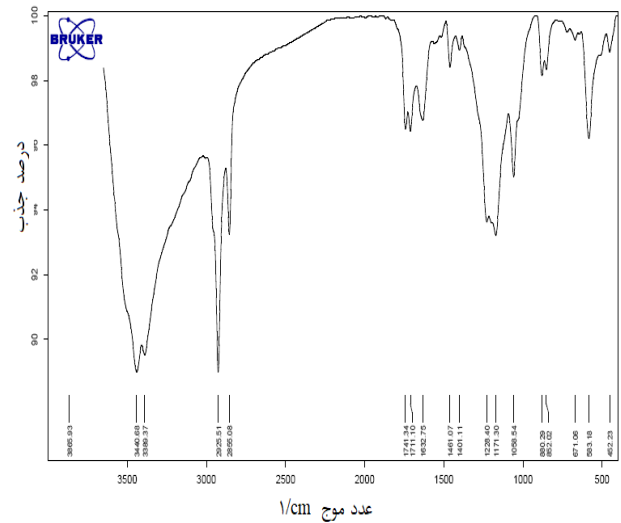
چنانچه از شکل مشخص است افزایش دما تا یک مقدار مشخصی (۵۰ درجه سلسیوس) موجب افزایش استحکام کششی می‌گردد. اما افزایش دما از این حد معین، موجب کاهش استحکام کششی می‌گردد. در مورد مقدار درصد وزنی کربن نانوتیوب نیز آنچه که مشخص است این است بیشترین مقدارهای استحکام کششی تا افزایش مقدار معین کربن نانوتیوب (۰/۶۶ درصد)، بوده است و افزایش بیشتر از این حد مشخص، موجب کاهش استحکام کششی فیلم نانوکامپوزیت می‌باشد. علت این امر احتمال کلوخه ای شدن نانوذره‌ها و عدم پخش یکنواخت آنها در صورت بکارگیری درصدهای وزنی بالا می‌باشد [۲۲].

بررسی طیف سنجی FT-IR

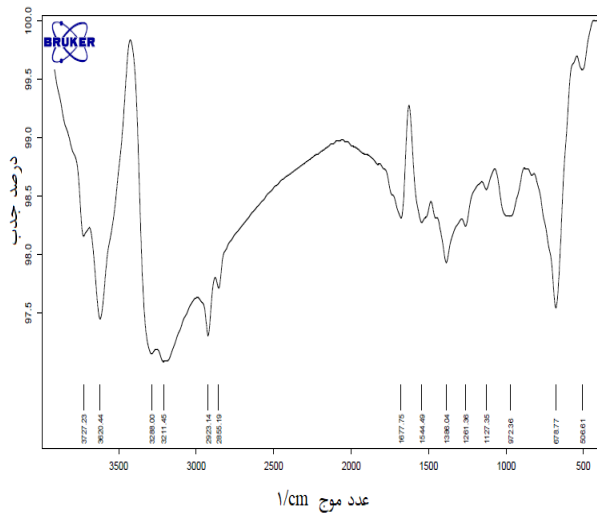
طیف‌های FT-IR پلی وینیل کلرید خالص، نانو ذره‌های کربن



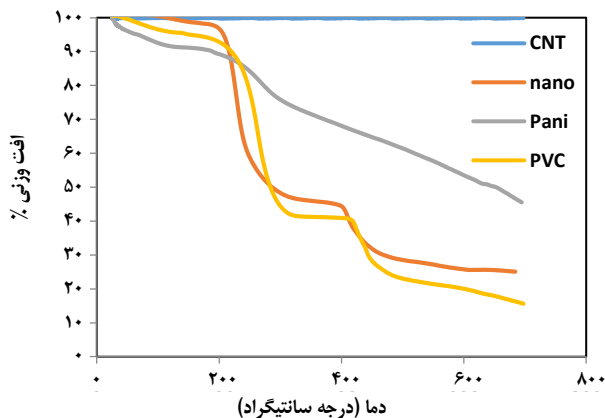
شکل ۱۱- طیف FT-IR پلی آنیلین



شکل ۱۰- طیف FT-IR کربن نانوتیوب



شکل ۱۲- طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید - پلی آنیلین - کربن نانوتیوب تک جداره



شکل ۱۳- آنالیز پایداری حرارتی (TGA) (تغییر درصد وزنی نمونه‌ها نسبت به دما بر حسب درجه سلسیوس)

طیف FT-IR کربن نانوتیوب تک جداره اصلاح شده (شکل ۱۰) سه پیک اصلی واقع در 1741 ، 1711 ، 1632 cm^{-1} نشان می‌دهد. پیک‌های واقع در 1711 و 1741 cm^{-1} به وجود $\text{O}=\text{C}$ گروه کربوکسیلیک اسید و پیک واقع در 1632 cm^{-1} به وجود گروه $\text{C}=\text{C}$ مربوط است که در اثر اکسیداسیون تخریبی کربن نانوتیوب ایجاد می‌شود. همچنین پیک در 2855 ، 2925 cm^{-1} به ارتعاش کششی ($\text{C}-\text{H}$) نسبت داده می‌شود. پیک پهن در 3500 cm^{-1} نیز در نتیجه ارتعاش کششی $\text{O}-\text{H}$ گروه کربوکسیلیک اسید در نظر گرفته شده است. در طیف FT-IR پلی آنیلین (شکل ۱۱)، ارتعاش کششی پیوند $\text{C}-\text{H}$ در حوالی 3000 cm^{-1} و ارتعاش کششی پیوند $\text{C}-\text{N}$ در 1296 cm^{-1} و ارتعاش خمشی پیوند $\text{C}-\text{H}$ در حدود 1114 cm^{-1} مشاهده می‌شود که از ویژگی‌های پلی آنیلین خالص می‌باشد. باندهای جذبی در 1558 cm^{-1} ، 1476 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند $\text{C}=\text{C}$ در حلقه‌های بنزوئیدی و کینوئیدی می‌باشد [۲۱].

پیک‌های جذبی شاخص پلی آنیلین و پلی وینیل کلرید و پیک‌های جذبی شاخص کربن نانوتیوب در طیف FT-IR نانوکامپوزیت قابل مشاهده می‌باشد. بنابراین نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد، سه جزء تشکیل دهنده نانوکامپوزیت به صورت سازگار در ساختار نانوکامپوزیت حضور دارند.

بررسی نتیجه‌های پایداری حرارتی (TGA)

منحنی گرما وزن سنجی (TGA)، کربن نانوتیوب، پلی آنیلین خالص، پلی وینیل کلرید خالص و نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید- پلی آنیلین- کربن نانوتیوب حاصل از آزمایش شماره ۱، جدول ۲ در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

۲ - با استفاده از نرم افزار Minitab یک مدل ریاضی مناسب (Quadratic) بین متغیرهای مستقل (درصد کربن نانوتیوب، دمای خشک شدن فیلم و مدت زمان سونیکاسیون پس از اضافه کردن نانوذره) و متغیر وابسته (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 ۰/۶۸۱ می‌باشد که غیر قابل توجه (Not Significant) می‌باشد یعنی میزان خطا قابل چشم پوشی است.

۴ - بررسی نمودارهای دو بعدی و سه بعدی طرح رویه پاسخ نشان داد که با افزایش درصد وزنی کربن نانوتیوب تا مقدار مشخصی (۰/۶۶٪) استحکام کششی افزایش می‌یابد. در حالی که افزایش بیشتر باعث کاهش استحکام کششی می‌شود و همچنین بررسی نمودارهای دو بعدی و سه بعدی طرح رویه پاسخ نشان داد که با افزایش دمای خشک شدن فیلم تا مقدار ۲۵ درجه سلسیوس استحکام کششی افزایش می‌یابد در حالی که افزایش بیشتر از حد دما باعث کاهش استحکام کششی فیلم‌ها می‌گردد و افزایش مدت زمان سونیکاسیون باعث افزایش استحکام کششی می‌شود.

۵ - در طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی آنیلین - پلی وینیل کلرید - کربن نانوتیوب، پیک‌های شاخص پلی وینیل کلرید خالص و کربن نانوتیوب تک جداره قابل تشخیص بوده و این امر نشان دهنده وجود سازگاری بین اجزای سازنده نانو کامپوزیت می‌باشد.

۶ - نتیجه‌های حاصل از مقایسه نمودار (TGA) نانوکامپوزیت پلی آنیلین - پلی وینیل کلرید - کربن نانوتیوب با نمودار TGA گونه‌های خالص پلی آنیلین، پلی وینیل کلرید و کربن نانوتیوب نشان می‌دهد که الگوی تخریب مشابه پلیمر خالص پلی وینیل کلرید بوده که حضور کربن نانوتیوب و پلی آنیلین باعث پایداری حرارتی نانوکامپوزیت نسبت به پلی وینیل کلرید خالص شده است.

از بررسی منحنی‌های گرما وزن سنجی نتایج زیر حاصل می‌شود:
۱ - نانوذره‌های کربن نانوتیوب از پایداری حرارتی بسیار بالایی برخوردار بوده و ساختار آنها دستخوش تخریب نمی‌گردد.

۲ - نمودار TGA پلی آنیلین یک افت وزنی بین دمای ۵۰ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس وجود دارد که می‌تواند به حذف آب یا خروج عامل دوپه‌کننده یا حلال نسبت داده شود. افت وزنی در حوالی ۲۵۰ درجه سلسیوس و بالاتر را نیز می‌توان به تخریب ساختار پلیمر نسبت داد.
۳ - تخریب حرارتی پلی وینیل کلرید خالص در ۳ مرحله صورت می‌گیرد. مرحله اول که در حوالی دمای ۲۰۰-۳۰۰ رخ می‌دهد و ۵۰ تا ۶۰ درصد پلیمر تخریب می‌شود، مربوط به دهیدروکلریناسیون PVC می‌باشد. افت دوم در حوالی دمای ۴۵۰-۵۰۰ رخ می‌دهد و مربوط به تجزیه زنجیرهای پلیمری بود. و مرحله سوم که در دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سلسیوس رخ می‌دهد مربوط به تجزیه ترکیبات پیچیده‌تر می‌باشد.

مقایسه TGA نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید - پلی آنیلین - کربن نانوتیوب با نمودار TGA گونه‌های پلی وینیل کلرید، پلی آنیلین و کربن نانوتیوب نشان می‌دهد که الگوی تخریب به علت داشتن درصد وزنی بالا از پلی وینیل کلرید، به‌طور عمده مانند این پلیمر خالص بوده و حضور کربن نانوتیوب به مقدار جزئی و همچنین پلی آنیلین باعث بهبود پایداری حرارتی آن در محدود مورد تست شده است.

نتیجه‌گیری

به منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی وینیل کلرید - پلی آنیلین - کربن نانوتیوب با در نظر گرفتن تاثیر ۳ فاکتور (درصد کربن نانوتیوب تک جداره، دمای خشک شدن فیلم، مدت زمان سونیکاسیون پس از اضافه کردن کربن نانوتیوب) در سطوح گوناگون با استفاده از روش رویه پاسخ (باکس - بنکن) انجام گرفت.

۱ - ویژگی‌های مکانیکی نانو کامپوزیت تهیه شده بررسی و مقادیر آن به دست آمده برای استحکام کششی فیلم‌های نانو کامپوزیتی به‌عنوان نتیجه‌های مورد استفاده برای تجزیه تحلیل داده‌ها با استفاده از آنالیز واریانس قرار گرفت.

منابع

- [1] Fischer H., *Polymer Nanocomposites: From Fundamental Research to Specific Applications*, *Materials Science and Engineering: C*, **23**: 763-777 (2003).

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۰۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۱۶

- [2] Yong KS., Sung WK., [Recent Advances in Polymeric Drug Delivery Systems.](#), *Biomaterials Research*, **24**: 1-12 (2020).
- [3] Hosseini Zavvar Mahalleh SR., Gasemi Mir Sh., Puorsadegh Limuee Sh., [Preparation of Cobalt Oxide Nanofibers by Electrospinning and Their Application for Electro-Catalysis of Ethylene Glycol Oxidation](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **38**: 11-21 (1398).
- [4] www.wikipedia.com/en/nanocomposites.
- [5] Bhagwan F., Jogi MK., Brahmankar PK., Ratna, D., [Some Studies on Mechanical Properties of Epoxy/CTBN/Clay Based Polymer Nanocomposites \(PNC\)](#), *Procedia Mater. Sci.* **5**: 787-797 (2014).
- [6] Helal AI., Vshivkov SA., Zaki MF., Elkalashy SI., Soliman TS., [Effect of Carbon Nano Tube in the Structural and Physical Properties of Polyvinyl Chloride Films](#), *Phys. Scr.* **96**: 085804 (2021).
- [7] Hirlekar R., Yamagar M., Garse H., Vij M., Kadam V., [Carbon Nanotubes and its Applications: a Review](#), *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research.* **2(4)**: 17–27 (2009).
- [8] AlNaim AF., AlFannakh H., Arafat S., Ibrahim SS., [Characterization of PVC/MWCNTs Nanocomposite: Solvent Blend](#), *Sci Eng Compos Mater*, **27**: 55–64 (2020).
- [9] Zhang ZN., Zhang J., Chen P., Zhang Q., JS., [“Enhanced Interactions Between Multi-Walled Carbon Nanotubes and Polystyrene Induced by Melt Mixing”](#), *Carbon*, **44**: 692–698 (2006).
- [10] Kazukauskas V., Kalendra V., Bumby CW., Ludbrook BM., Kaiser AB., [Electrical Conductivity of Carbon Nanotubes and Polystyrene Composites](#), *Phys Stat Sol C*, **5**: 3172-3174 (2008).
- [11] Wang Z., Lu M., LiH L., Guo XY., [SWNTs–Polystyrene Composites Preparations and Electrical Properties Research](#), *Mater Chem Phys*, **100**: 77-81 (2006).
- [12] Broza G., Piszczek K., Schulte K., Sterzynski T., [Nanocomposites of Poly\(vinyl chloride\) with Carbon Nanotubes \(CNT\)](#), *Composites Sci. and Technol*, **67**: 890-894 (2007).
- [13] Mahmoud AM., Abd El-Rahman MK., Elghobashy M.R., Mamdouh RR., [Carbon Nanotubes Versus Polyaniline Nanoparticles; Which Transducer Offers More Opportunities for Designing a Stable Solid Contact Ion-Selective Electrode](#), *J. ELECTROANAL. CHEM.* **755**: 122-126 (2015).
- [14] Vasanthkumar MS., Bhatiab R., Vedprakash A., Sameera I., Prasad V., and Jayanna H.S., [Characterization, Charge Transport and Magnetic Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube–Polyvinyl Chloride Nanocomposites.](#), *Physica E: LECT. NOTES. PHYS. and nanostructure.* **56**: 10-16(2014).
- [15] Sudarisman DIJ., [The Effect of Processing Parameters on the Flexural Properties of Unidirectional Carbon Fibre-Reinforced Polymer \(CFRP\) Omposites](#), *Materials Science and Engineering.*, **498A**: 65-58: (2008).

- [16] Wan Y., Xiong C., Yu J., Wen D., [Effect of Processing Parameters on Electrical Resistivity and Thermo-Sensitive Properties of Carbon-Black/Styrene-Butadiene-Rubber Composite Membranes.](#), *Composites Science and Technology.*, **65**: 1769-1779 (2005).
- [17] Cotu F., Panzera TH., Schiaron MA., Christoforo AL., Borges R., Bowen C., Scarpa F., [Full Factorial Design Analysis of Carbon Nanotube Polymer-Cement Composites.](#), *Materials Research.*, **15**: 573-580, (2012).
- [18] Khatibi A., Ebrahimi kahrizsangi R., Ghashang M., [The Effect of Temperature and pH on the Nano TiO₂/Carbon Composite Microspheres Morphology Synthesized by Solvothermal Method.](#), *Journal of Advanced Processes in Materials Engineering*, **9**: 193-203(1394).
- [19] Olalekan ST., Alkathib MF., Yusof F., Shah QH., Muyibi S.A., [Improving the Polypropylene-Clay Composite Using Carbon Nanotubes as Secondary Filler.](#), *Journal of Materials Science and Engineering.*, **5**: 139-144 (2011).
- [20] Myers RH., Montgomery DC., [Response Surface Methodology: Process and Product in Optimization Using Designed Experiments.](#), *New York: John Wiley & sons.*, **6** (1995).
- [21] Abbas Farmand R., Farbodi M., [Physicochemical and Antibacterial Properties of Synthesized Polyaniline-Chitosan-Nanosilver Hybrid Nanocomposite.](#), *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, **29**: 323-333 (2016).
- [22] Ashraf MA., Peng W., Zare Y., Top Reek., [Effects of Size and Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites.](#), *Nanoscale Res Lett*, **13**: 214 (2018).