



## بررسی خواص و ریز ساختار پلی وینیل کلراید چقرمه شده با دی‌اکتیل فتالات/ پلی متیل متاکریلات / نانوگرافن

حدیث جلیلیان<sup>1</sup>، قاسم نادری<sup>2</sup>، شیرین شکوهی<sup>3\*</sup>

1- دانشجو، مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران

2- استاد، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

3- استادیار، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

\* تهران، صندوق پستی 137-14665، shokoohish@ripi.ir

چکیده	اطلاعات مقاله
<p>آمیژه‌های چندجزئی بر پایه پلی‌وینیل کلراید سخت (UPVC) به عنوان جزء اصلی و پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) برای چقرمه سازی پلی وینیل کلراید، نانوگرافن (GNP) به عنوان تقویت کننده و دی‌اکتیل فتالات (DOP) در نقش نرم کننده با ترکیب درصدهای مختلف (90.10 و 80.20 حاوی 0، 0.5، 1 و 2 نانوگرافن) توسط مخلوط‌کن داخلی تهیه شدند. ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با هدف بررسی اثرات متقابل PMMA و GNP بر خواص بستر UPVC بررسی شد. نتایج بدست آمده از آزمون‌های کشش و ضربه نشان داد که با افزایش درصد نانوگرافن، مدول کششی افزایش و ازدیاد طول تا نقطه پارگی، استحکام کششی و مقاومت ضربه کاهش می یابد. در درصدهای ثابت نانوگرافن، مقاومت ضربه و مدول کششی و نیز درجه پراکنش نانوگرافن در نمونه های حاوی 20% PMMA بالاتر است که به اختلاط بهتر فازها در اثر برهمکنش های مشاهده شده بین نانوگرافن و پلی‌متیل متاکریلات در طیف سنجی مادون قرمز و امتزاج پذیری بالاتر دو فاز پلیمری در این ترکیب درصد نسبت داده می شود. همچنین، مشاهده سطح شکست نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان داد با افزایش درصد نانوگرافن سطح شکست نمونه ها زبرتر بوده و مسیر رشد ترک در حضور نانوگرافن طولانی تر و ناهموارتر می باشد.</p>	<p>دریافت: ۹۶/۹/۱ پذیرش: ۹۷/۲/۳۱</p> <p><b>کلیدواژگان:</b> پلی وینیل کلراید سخت پلی متیل متاکریلات نانوگرافن نانوکامپوزیت</p>

## Investigation on the Microstructure and Properties of PVC Toughened with DOP/PMMA/Nano-Graphene

Hadis Jalilian<sup>1</sup>, Ghasem Naderi<sup>2</sup>, Shirin Shokoohi<sup>3\*</sup>

1- Islamic Azad University, South-Tehran Branch, Tehran, Iran.

2- Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran.

3- Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

\*P.O.B. 14665-137, Tehran, Iran. shokoohish@ripi.ir

### Keywords

UPVC  
PMMA  
Nanographene  
Nanocomposite

### Abstract

Nanocomposites samples based on unplasticized polyvinyl chloride (UPVC) containing polymethyl methacrylate (PMMA) as toughener, graphene nano-platelets (GNP) as reinforcement and di-octylphthalate as plasticizer were prepared with different composition ratios (i.e. 80/20 and 90/10 containing 0, 0.5, 1 and 2 phr GNP) using Haake internal mixer. Nanocomposite samples were analyzed using x-ray diffraction and scanning electron microscopy to investigate the mutual interactions between GNP and PMMA. Mechanical properties (Tensile modulus, elongation at break and impact resistance) of the prepared nanocomposites including tensile modulus, elongation at break and impact strength were also measured. Results showed that increasing nanographene platelets content increases tensile modulus where impact strength, tensile strength and elongation at break are decreased. At constant graphene contents, nanocomposites containing 20% PMMA show higher impact strength and tensile modulus. This was attributed to the higher mixing efficiency due to the interactions established between PMMA and GNP observed through FTIR and also higher miscibility of UPVC/PMMA pair besides the PMMA characteristics. Fracture surface of nanocomposites are significantly rough at the presence of nano-graphene which shows the torturous crack growth path.

### 1-مقدمه

سوسپانسیون‌های تهیه می‌شود، به دو دسته نرم و سخت تقسیم بندی می‌گردد.

نوع سخت که فاقد نرم کننده است، با توجه به قیمت پایین، پایداری ابعادی،

مقاومت حرارتی، ضربه انتقال حرارتی پایین و مقاومت در برابر اشعه

فرابنفش کاربردهای وسیع تری دارد. دمای انتقال شیشه‌ای پایین این

پلی‌وینیل کلراید یکی از مهمترین رزین‌های ترموپلاستیک تجاری است که به

شکل لوله، کفپوش، تسمه نقاله، بطری، پنجره و غیره در صنایع مختلف

کاربرد گسترده دارد. گریدهای تجاری پلی وینیل کلراید که از پلیمریزاسیون

Please cite this article using:

Jalilian, H. Naderi, G. and Shokoohi, S., "Investigation on the Microstructure and Properties of PVC Toughened with DOP/PMMA/Nano-Graphene", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 3, pp. 451-456, 2018.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

حاضر با هدف مطالعه اثر PMMA و نانوکرافن و برهمکنش های متقابل احتمالی این دو بر چقرمگی و خواص مکانیکی پلی وینیل کلراید سخت حاوی 40 phr نرم کننده دی اکسید تیتانیوم فتالات انجام شده است. اثر ترکیب درصد اجزاء شامل پلی متیل متاکریلات و نیز نانوکرافن، نحوه پراکنش و ریزساختار نانوکامپوزیت نیز بررسی و گزارش شده است.

## 2-تجربی

**مواد-** پلی وینیل کلراید سخت استفاده شده در این تحقیق گرید سوسپانسیون با K-value=67 شرکت پتروشیمی غدیر بوده است. پلی متیل متاکریلات به صورت جامد بلوری سفید رنگ گرید IH830 ساخت شرکت ال جی کره، نانوکرافن (GNP) گرید xGNP-C750 محصول شرکت XG science، پایدار کننده تولید شرکت ایرانی همپار (گرید 4617) و پلاستی سایز دی-اکتیل فتالات (DOP) به PVC افزوده شدند. مشخصات کلی مواد نامبرده در جدول 1 آورده شده است.

جدول 1 مشخصات مواد مورد استفاده.

Table 1. Material characteristics used.

ماده	ویژگی	مقدار	واحد
PVC	Apparent bulk density	0.57	gr/cm <sup>3</sup>
	K-Value	67	-
PMMA	Specific gravity	1.18	gr/cm <sup>3</sup>
	Melt flow index (3.8kg, 230°C)	2.5	gr/10min
Graphene Nanoplatelets	Density	2.2	gr/cm <sup>3</sup>
	Specific surface area	750	m <sup>2</sup> /gr
	Thickness	2	nm
	Width	1	μm

**دستگاهها و روشها-** برای اختلاط از دستگاه مخلوط کن داخلی برابندر مدل 50w ساخت آلمان استفاده شد. آماده سازی نمونه ها برای آزمون های کشش و ضربه توسط دستگاه قالب گیری فشاری نوع mini test press ساخت Toyo-seiki ژاپن مدل WCH انجام شد.

آمیزه های PVC/PMMA/GNP بر اساس ترکیب درصد های نشان داده شده در جدول 2 در دمای اختلاط ۲۳۰ درجه سانتیگراد تهیه شدند. بدین ترتیب که پلی متیل متاکریلات و نانوکرافن به ترتیب طی دو مرحله به مخلوط مذاب پلی وینیل کلراید و DOP در برابندر اضافه شدند. پس از اندازه گیری خواص ضربه به روش چارپی منطبق با استاندارد ISIRI 9277، سطح شکست نمونه های تست ضربه با لایه نازکی از طلا به ضخامت ۵۰۰-۱۰۰۰ آنگستروم پوشش داده شده و توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Texcan VEGA-II ساخت کشور چک مشاهده شد. برای بررسی درجه پراکنش لایه های گرافن در بستر پلیمری از دستگاه XRD مدل Philips XPert PRO با اشعه Cu K α و ولتاژ شتاب دهنده 40 kV استفاده شد. طیف بازتابش با سرعت روبش 1 °/min در زوایای بازتابش بین 24 تا 31 درجه ثبت شد. فاصله بین لایه ای صفحات و نیز ضخامت کلوخه های نانوکرافن بر اساس بازتابش پرتو ایکس از لایه های مختلف پراکنده در فاز پیوسته پلیمری به ترتیب بر اساس معادله براگ  $(d = \lambda / 2 \sin \theta_{\max})$  [11] و معادله دبای-شرر  $(t = k\lambda / \beta \cos \theta_{\max})$  [12] با استفاده از مقادیر زاویه بازتابش  $(\theta)$ ، طول موج پرتو ایکس  $(\lambda)$  و پهنای پیک در نیمه حداکثری  $(\beta)$  و ثابت  $(k=0.89)$  به دست آمده از این آزمون محاسبه گردید. اندازه گیری دمای انتقال شیشه ای با استفاده از دستگاه کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC) ساخت شرکت Perkin Elmer با نرخ حرارت دهی 10 °C/min انجام شد. جهت حصول اطمینان از برقراری پیوندهای احتمالی، از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

ترموپلاستیک، پایداری ابعادی آن را در دماهای بالاتر از ۶۰ درجه سانتیگراد محدود می کند [11]. از همین رو بهبود پایداری حرارتی و خواص مکانیکی پلی وینیل کلراید (PVC) در دماهای بالاتر، همواره مورد توجه بوده است. با توجه به ویسکوزیته بالای مذاب پلی وینیل کلراید، نرم کننده هایی از جمله دی اکسید تیتانیوم، به منظور ارتقای فرآیندپذیری به آن افزوده می شوند. چنین افزودنی هایی تا حدی باعث بهبود چقرمگی این ترموپلاستیک نیز می شوند. خواص مکانیکی و حرارتی پلی وینیل کلراید نرم را می توان با اختلاط آن با پلیمرهای دیگر و یا افزودن عوامل تقویت کننده بهبود داد. از آنجا که پلیمرهای آکریلات دارای پارامتر حلالیت بسیار نزدیک به PVC هستند، افزودن پلی متیل متاکریلات (PMMA) به منظور بهبود خواص ضربه و فرآیندپذیری، سالیهاست که به عنوان یک گزینه مناسب مورد مطالعه قرار گرفته است. در واقع، فاز سخت PMMA در بستر پلی وینیل کلراید به عنوان مراکز تمرکز تنش عمل کرده و باعث می شود PVC تحت سازوکار تسلیم برشی تغییر شکل یافته و پاسخ منعطف (Ductile) از خود نشان دهد. میزان این انعطاف به مقاومت در برابر ترک بستگی دارد که در فاز PMMA بسیار ضعیف تر از PVC است. مشاهدات نشان داده است که اگر ترکیب درصد PMMA از یک مقدار بحرانی بیشتر باشد، در کنار ماهیت سخت این پلیمر، به دلیل افزایش تعداد و حجم ذرات پراکنده در بستر PVC، تعداد ترک ها و نیز طول مسیر رشد ترک ها کاهش یافته، تنش موجود در نوک ترک ها افزایش یافته و چقرمگی افت می کند. پلیمرهای آکریلات، همچنین، می توانند شروع دی هیدروکلریناسیون پلی وینیل کلراید را که مکانیزم اصلی تخریب این پلیمر بشمار می آید، به تعویق بیندازند [2]. از طرفی افزودن تقویت کننده هایی همچون استئارات منیزیم، کائولین و غیره می تواند خواص مکانیکی و حرارتی PVC را بهبود بخشد [3]. بهبود چقرمگی PVC از طریق اختلاط با اصلاح کننده های ضربه هسته-پوسته نیز گزارش شده است. هسته لاستیکی مقاومت به ضربه را، بخصوص در دماهای پایین تر، تامین می کند و پوسته مسئولیت حفظ سختی، شکل مطلوب و پراکنش مناسب ذرات از طریق سازگاری با بستر پلیمری را بر عهده دارد [4-5].

بررسی منابع نشان می دهد که مطالعات متعددی در زمینه بررسی عملکرد میکروکامپوزیت ها و نانوکامپوزیت های تهیه شده بر پایه PVC/PMMA انجام شده است. چن و همکاران [6] زنجیره های PMMA را بر سطح ذرات نانوکربنات کلسیم پیوند زده و افزایش مدول و استحکام کششی نانوکامپوزیت های مربوطه را مشاهده نمود. افزایش مدول یانگ، مقاومت پارگی و پایداری حرارتی PVC با تهیه نانوکامپوزیت های PVC/PMMA/Nano-CaCO<sub>3</sub> مشاهده شد [7]. همچنین نانوکامپوزیت های PVC حاوی ۵٪ مونت موریلونیت و ۱۰٪ PMMA در مقایسه با پلی وینیل کلراید خالص، کرنش خمشی شکست، استحکام خمشی و دمای اعوجاج گرمایی را افزایش داد. همچنین حضور فاز PMMA منجر به بهبود پراکنش مونت موریلونیت در بستر PVC نیز شده است [8]. یائو و همکارانش [9] نیز برای بهبود خواص PVC، با تهیه نانوکامپوزیت های آن با گرافن، اثر گرافن عاملدار شده با زنجیره های PVC را بررسی نمودند. نتایج نشان داد که افزایش سازگاری گرافن عاملدار شده با بستر پلیمری منجر به امکان آرایش صفحات گرافن در جهت تنش را فراهم کرده و مدول یانگ و استحکام کششی PVC افزایش می یابد. لازم به ذکر است، مطالعاتی با مضمون تقویت خواص PMMA با نانوکرافن نیز انجام شده است [10]. از آنجا که تا کنون گزارشی مبنی بر بررسی نانوکامپوزیت های گرافن بر پایه PVC/PMMA منتشر نشده است، تحقیق

به دليل نفوذ مولکول ها به داخل لايه ها رخ دهد. در شرايط خاص، کاهش فواصل بين لايه ای به دليل خروج يا تخریب گروه های عاملی نشانده شده بر روی سطوح داخلی لايه ها نیز گزارش شده است [14]. در شکل 1 مشاهده می شود که فاصله بين لايه های گرافن در دو نمونه نانوکامپوزيت در مقایسه با پودر خالص نانوغرافن اندکی افزایش یافته است. مقالات مشابه متعددی این میزان تغییر را به نفوذ زنجیرهای ماکرومولکولی در فواصل بين لايه ای نسبت داده اند. کرامتی و همکارانش [15] معتقدند که تغییر فاصله بين لايه ای از 3.4 به 3.8 آنگستروم ناشی از نفوذ زنجیرهای پلی لاکتیک اسید در لايه های نانوغرافن است. زامان [14] نیز با مشاهده انتقال پیک مشخصه نانوغرافن خالص ( $2\theta=26.38^\circ$ ) معادل 3.37 آنگستروم به زوایای تفرق حدود 26 Å ( $d_{002}=3.42$ ) در نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نانوکامپوزيت های اپوکسی/نانوغرافن گزارش کرد که مولکول های بستر کامپوزيت شامل زنجیرهای اپوکسی، عامل پخت اکسی آلکیلن آمین و دی گلايسیدیل اتر بیسفنل آ در فواصل بين لايه های نانوغرافن نفوذ کرده اند. با این حال، با توجه به فاصله بين لايه ای اوليه نانوغرافن و میزان تغییرات آن پس از اختلاط، احتمال نفوذ پایدار زنجیرهای ماکرومولکولی پلی وينيل کلرايد و پلی-متيل متاکريلات در فواصل بين لايه ای نانوغرافن منتفی است. از طرفی، نفوذ مولکول های دي اکتيل فتالات و برهمکنش های واندروالسی بين زنجیرهای آلکیل دي اکتيل فتالات و گروه های اصلاح کننده متداول نشانده شده بر سطح لايه های نانو خاک رس با فاصله بين لايه ای حدود 3-4 نانومتر توسط ونگ و همکارانش [16] در نانوکامپوزيت های پلی وينيل کلرايد مشاهده شده است. گر چه این پدیده با توجه به اندازه تقریبی مولکول DOP ( $\approx 9$  آنگستروم [17]) در این تحقیق منطقی به نظر نمی رسد. با توجه به شواهد موجود، افزایش اندک مشاهده شده در فاصله بين لايه ای نانوغرافن را می توان به شوک حرارتی نانوذرات در دمای اختلاط و تبخیر سریع آب و دی اکسید کربن موجود در میان لايه ها نسبت داد [11, 18].

مقایسه مقادير ضخامت متوسط ذرات پراکنده شده در بستر پلیمری نانوکامپوزيت که بر اساس رابطه دبی-شرر محاسبه شده اند، در ترکیب درصد های یکسان PVC/PMMA، ضخامت متوسط نانوذرات پراکنده شده در بستر پلیمری نانوکامپوزيت با افزایش درصد نانوغرافن افزایش یافته است. این رفتار را می توان به افزایش احتمال تراکم کلوخه های نانوغرافن در درصد های بالاتر و سهولت اختلاط و پراکنش لايه های نانوغرافن در بستر پلیمری حاوی درصد های کمتر نانوذرات نسبت داد [13, 19]. از طرفی، در درصد ثابت نانوغرافن، پراکنش نانوغرافن در نمونه های با ترکیب درصد PVC/PMMA معادل 80/20 در مقایسه با ترکیب درصد 90/10 بهتر بوده است. این رفتار را می توان به امتزاج پذیری بالاتر دو جزء پلیمری در ترکیب درصد 80/20 نسبت داد که در مطالعات مشابه گزارش شده است [20]. برای اطمینان از این موضوع، مقادير Tg اندازه گیری شده با کالریمتر روبشی تفاضلی در جدول 4 گزارش شده است. به دليل امتزاج پذیری این دو پلیمر در محدوده وسیعی از ترکیب درصدها، مخلوط دو پلیمر همانطور که انتظار می رود یک  $T_g$  از خود نشان می دهد که مقدار آن در محدوده دمای انتقال شیشه ای پلیمرهای خالص است. مقادير  $T_g$  محاسباتی اعلام شده در این جدول نیز بر اساس قانون مخلوط ها<sup>1</sup> ( $T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}$ ) برآورد شده است. مقایسه مقادير تجربی و محاسباتی نشان می دهد که مقادير  $T_g$  اندازه گیری شده انحراف مثبت از قانون مخلوط ها دارند که نشان دهنده برقراری برهم کنش

ساخت شرکت BRUKER آلمان در محدوده عدد موجی  $500-4000 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. خواص کششی با دستگاه کشش ساخت شرکت ایرانی کاردوتک و لودسل ساخت شرکت Bongshi کره جنوبی انجام شد. این آزمون مطابق با استاندارد ISO 527 با سرعت کشش 5 mm/min در دمای محیط انجام شد.

جدول 2 نامگذاری و ترکیب درصد نمونه های تهیه شده.

Table 2. Nomenclature and compositions.

کد نمونه	PVC	PMMA	GNP	DOP
V100M0G0	100	0	0	40
V0M100G0	0	100	0	40
V90M10G0	90	10	0	40
V80M20G0	80	20	0	40
V90M10G0.5	90	10	0.5	40
V80M20G0.5	80	20	0.5	40
V90M10G1	90	10	1	40
V80M20G1	80	20	1	40
V90M10G2	90	10	2	40
V80M20G2	80	20	2	40

### 3-نتایج و بحث

پراش پرتو ایکس- شکل 1 طیف بازتابش اشعه ایکس مربوط به آمیزه های PVC/PMMA حاوی 0.5 phr نانوغرافن را به عنوان نمونه نشان می دهد. موقعیت پیک ظاهر شده در طیف های پراش پرتو ایکس و نیز مقادير فاصله بين لايه ای و ضخامت کلوخه محاسبه شده بر اساس آن برای تمام نمونه های تهیه شده در این تحقیق در جدول 3 ارائه شده است.

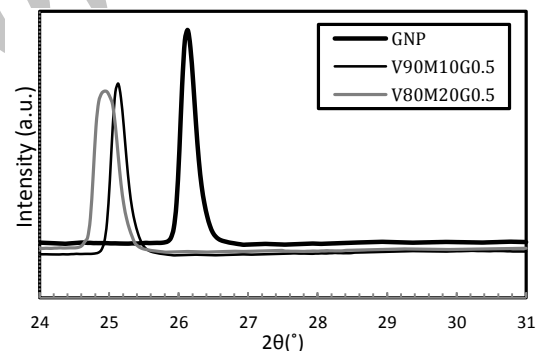


Fig 1. XRD Spectra of PVC/PMMA (80/20) and (90/10) containing 0.5 phr GNP.

شکل 1 طیف پراش پرتو ایکس نمونه های PVC/PMMA با دو ترکیب درصد 80/20 و 90/10 حاوی 0.5 phr نانوغرافن.

جدول 3 فاصله بين لايه ای و ضخامت کلوخه های نانوغرافن در نمونه ها.

Table 3. GNP Gallery spacing and agglomerate thickness in samples.

کد نمونه	$2\theta$ (°)	$d_{002}$ (Å)	t (nm)
GNP	26.12	3.41	-
V90M10G0.5	25.11	3.54	98.20
V80M20G0.5	24.88	3.57	92.51
V90M10G1	25.67	3.46	107.48
V80M20G1	25.49	3.49	102.00
V90M10G2	26.38	3.37	113.70
V80M20G2	25.93	3.43	108.99

طیف مربوط به پودر نانوغرافن، یک پیک مشخصه در زاویه بازتابش  $2\theta=26.12^\circ$  دارد که طبق قانون براگ معادل فاصله بين لايه ای 3.41 آنگستروم می باشد. طبق همین قانون، انتقال پیک به زوایای کوچک تر، بیان گر افزایش فاصله لايه های نانوغرافن از هم خواهد بود [13] که می تواند

<sup>1</sup> Additivity Rule

مدول و استحکام کششی نانوکامپوزیت در مطالعات متعددی گزارش شده است [28].

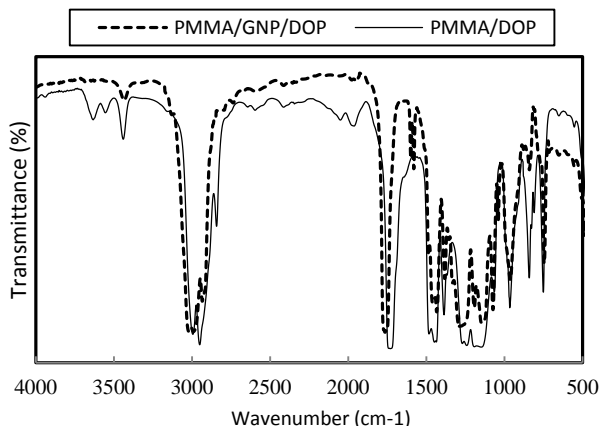


Fig 2. FTIR Spectra of PMMA/DOP and PMMA/DOP containing 1 phr GNP.

شکل 2 طیف FTIR نمونه های PMMA/DOP حاوی 1 phr نانوگرافن.

کاهش مشاهده شده در استحکام کششی نانوکامپوزیت ها را می توان به رفتار شکننده ماتریس پلیمری در حضور ذرات سخت نانوگرافن نسبت داد [29]. این رفتار همچنین نشان دهنده پراکنش نامناسب ذرات و حضور کلوخه های میکرومتری در بستر پلیمری به ویژه با افزایش درصد نانوگرافن می باشد. از طرفی افزایش درصد نانوگرافن با کاهش قابلیت تحرک زنجیرهای پلیمری در بستر نانوکامپوزیت باعث کاهش مقاومت ضربه و ازدیاد طول در نقطه شکست می شود. فاز پیوسته پلیمری در حضور ذرات سخت انعطاف پذیری کمتری دارد زیرا زنجیرهای پلیمری به دلیل ممانعت فضایی ایجاد شده توسط این ذرات قابلیت حرکت، چرخش و تغییر طول کمتری دارند. گرچه تغییرات متعدد مسیرهای رشد ترک با برخورد به لایه های نانوذرات گرافن که دارای نسبت منظر بالا هستند، می تواند اثر مثبتی بر مقاومت ماده در برابر رشد ترک داشته باشد [30]. البته همانطور که دیده می شود، شیب روند افزایشی مدول کششی با افزایش درصد نانوگرافن از یک تا دو درصد به صورت قابل توجهی کاهش یافته است. این رفتار به پراکنش ضعیف تر ذرات و حضور کلوخه های بزرگتر نانوگرافن در درصدهای بالاتر نسبت داده می شود که با نتایج حاصل از آزمون های پراش پرتو ایکس و مقادیر محاسبه شده ضخامت همخوانی دارد. پرواضح است که بهبود خواص در نانوکامپوزیت به درجه پراکندگی لایه های نانوگرافن در ماتریس پلیمری نیز وابسته است [31]. از همین رو در درصدهای نانوگرافن برابر، مدول کششی نمونه های با ترکیب درصد ۸۰/۲۰ از دو فاز پلیمری به دلیل امتزاج پذیری و در نتیجه پراکنش بهتر نانوگرافن در بستر نانوکامپوزیت در مقایسه به نمونه های تهیه شده بر پایه ترکیب درصد ۹۰/۱۰ بالاتر است. این مساله با شواهد مکمل در نتایج آزمون های پراش پرتو ایکس نیز تایید شده است.

**میکروسکوپ الکترونی روبشی** - تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های دوجزئی (۸۰/۲۰) PVC/PMMA و نیز نانوکامپوزیت های تهیه شده بر پایه ترکیب درصد ۸۰/۲۰ PVC/PMMA حاوی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد نانوگرافن در شکل 3 مشاهده می شود. همانطور که از تصاویر قابل مشاهده است نمونه PVC/PMMA بدون حضور نانوگرافن دارای سطح شکست صاف تری نسبت به نمونه های حاوی نانوگرافن هستند و هر چقدر درصد گرافن

میان دو زوج پلیمری است [14]. این برهم کنش ها در نتیجه پیوندهای هیدروژنی که بین گروه های کربونیل (C=O) ساختار PMMA و اتم های هیدروژن گروه CH2L در ساختار PVC است. مشاهده شد که میزان انحراف مثبت در ترکیب درصد ۸۰/۲۰ بیشتر از ۹۰/۱۰ است. در واقع، برهمکنش بین دو پلیمر و اختلاف حجم منفی ناشی از آن پس از اختلاط منجر به انحراف مثبت مشاهده شده و  $T_g$  بزرگتر در نتیجه کاهش حجم آزاد می شود [21-22]. هر چه امتزاج پذیری دو فاز بالاتر باشد، کشش سطحی پایین تر و در نتیجه علاوه بر آزادی تحرک بیشتر زنجیرها در مخلوط مذاب، انتقال تنش در حین اختلاط و نهایتاً پراکنش بهتر خواهد بود. در شکل ۱ دیده می شود که پیک مشخصه مربوط به نمونه نانوکامپوزیتی با ترکیب درصد ۸۰/۲۰ پهن تر از پیک مربوط به نمونه ۹۰/۱۰ می باشد. این رفتار نیز حاکی از درجه بالاتر پراکنش نانوگرافن در بستر پلیمری PVC/PMMA در ترکیب درصد ۸۰/۲۰ است که با نتایج ضخامت متوسط نیز تایید می شود.

جدول 4 تاثیر ترکیب درصد PVC/PMMA بر دمای انتقال شیشه ای مخلوط.

Table 4. Effect of PVC/PMMA composition on the blend  $T_g$ .

کد نمونه	PVC/PMMA/DOP	$T_g$ تجربی	$T_g$ محاسباتی
V100M0G0	100/0/40	72	-
V0M100G0[23]	0/100/40	104	-
V90M10G0	90/10/40	80	75.2
V80M20G0	80/20/40	87	78.4

علاوه بر این، از آنجا که نانوگرافن استفاده شده در این تحقیق دارای گروه های اتری و الکی بر روی سطوح نانوذرات می باشد [24]، بنظر می رسد احتمال برهمکنش آن با گروه های عاملی استری پلی متیل متاکریلات وجود دارد. طیف سنجی مادون قرمز انجام شده بر روی دو نمونه (۱۰۰/۴۰) PMMA/DOP و (۱۰۰/۱/۴۰) PMMA/GNP/DOP این موضوع را تایید می نماید (شکل ۲). پیک های جذب قابل مشاهده در اعداد موجی  $cm^{-1}$  ۲۹۵۰، ۲۸۴۰، ۱۷۳۰، ۱۴۴۰، ۱۱۹۵ به ترتیب مربوط به حرکت های کششی اتصالات -CH، -CH<sub>2</sub>، C=O، -CH<sub>3</sub>، -OCH<sub>3</sub> پلی متیل متاکریلات است [25]. انتقال پیک مربوط به گروه های کربونیلی به اعداد موجی بالاتر در حضور نانوگرافن بارزترین نشانه برقراری برهمکنش از نوع هیدروژنی بین دو فاز می باشد [26]. همچنین همانند مشاهدات موداک [27] حرکت های خمشی و کششی -CH در نانوکامپوزیت غایب هستند. بر این اساس، برهمکنش های مشاهده شده بین نانوگرافن و PMMA می تواند مسئول کاهش ضخامت متوسط ذرات پراکنده در نتیجه اختلاط بهتر در ترکیب درصدهای پلیمری ۸۰/۲۰ در مقایسه با ۹۰/۱۰ باشد.

**خواص مکانیکی** - نتایج حاصل از اندازه گیری خواص مکانیکی (شامل خواص کششی و مقاومت ضربه) نمونه های نانوکامپوزیت PVC/PMMA/GNP با ترکیب درصدهای مختلف در جدول ۵ آورده شده است. در درصد ثابت نانوگرافن، با افزایش ترکیب درصد جزء PMMA از صفر به ۲۰ درصد، مدول کششی و مقاومت ضربه نمونه های دو جزئی و نانوکامپوزیتی افزایش و استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست کاهش می یابد. این مساله با توجه به برتری خواص کششی و چقرمگی PMMA به PVC و نیز امتزاج پذیری بالاتر این دو پلیمر در ترکیب درصد ۸۰/۲۰ نسبت به ۹۰/۱۰ [20] مورد انتظار بوده است. با افزایش درصد نانوگرافن مدول کششی نمونه های نانوکامپوزیت افزایش یافته است. در طی فرآیند شکل دهی نانوکامپوزیت، لایه های گرافن در اثر میدان جریان آرایش می یابند، از همین رو افزایش

ترکیب درصد ۸۰/۲۰ پراکنش بهتر و مقاومت بالاتری در برابر ضربه نشان می‌دهد. با افزایش درصد نانوکرافن به دلیل احتمال حضور کلوخه های نانوکرافن و پراکنش ضعیف تر این ذرات در بستر پلیمری روند افزایشی مدول کششی افت پیدا می‌کند. نمونه نانوکامپوزیتی (۸۰/۲۰/۰/۵) مقاومت ضربه در مقایسه با PVC/PMMA/GNP به ترتیب با ۱۴۷ و ۱۰ درصد افزایش در مدول کششی و نمونه های سه جزئی بررسی شده نشان داد.

5-مراجع

[1] Birley, A. W., Heath, R. J. and Scott, M. J., "Plastic Materials: Properties and Applications", Springer Netherlands, 2012.

[2] Chakrabarti, R., Das, M. and Chakraborty, D., "Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Pvc/Pmma Blends in Relation to Their Morphologies" Journal of applied polymer science, Vol. 93, No. 6, pp. 2721-2730, 2004.

[3] Schiller, M., "Pvc Additives: Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability", Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2015.

[4] Wu, S., Chen, M., Wu, G. and Zhou, C., "Variation of Core-Shell Structural Particles and Their Toughening Behavior in Poly (Vinyl Chloride)(Pvc) Matrix" Journal of Polymer Research, Vol. 22, No. 5, pp. 82, 2015.

[5] Gharieh, A., Mahdavian, A. R. and Salehi-Mobarakeh, H., "Preparation of Core-Shell Impact Modifier Particles for Pvc with Nanometric Shell Thickness through Seeded Emulsion Polymerization" Iranian Polymer Journal, Vol. 23, No. 1, pp. 27-35, 2014.

[6] Chen, X., Li, C., Xu, S., Zhang, L., Shao, W. and Du, H., "Interfacial Adhesion and Mechanical Properties of Pmma-Coated Caco3 Nanoparticle Reinforced Pvc Composites" China Particuology, Vol. 4, No. 1, pp. 25-30, 2006.

[7] Chuayjuljit, S., Sukasem, N. and Boonmahithisud, A., "Effects of Silica, Poly (Methyl Methacrylate) and Poly (Methyl Methacrylate)-Grafted-Silica Nanoparticles on the Physical Properties of Plasticized-Poly (Vinyl Chloride)" Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 53, No. 2, pp. 116-122, 2014.

[8] Pagé, D., Cunningham, N., Chan, N., Carran, G. and Kim, J., "Mechanical and Heat Deflection Properties of Pvc/Pmma/Montmorillonite Composites" Journal of Vinyl and Additive Technology, Vol. 13, No. 2, pp. 91-97, 2007.

[9] Yao, K., Zhang, G., Lin, Y., Gong, J., Na, H. and Tang, T., "One-Pot Approach to Prepare High-Performance Graphene-Reinforced Poly (Vinyl Chloride) Using Lithium Alkyl as Covalent Bonding Agent" Polymer Chemistry, Vol. 6, No. 3, pp. 389-396, 2015.

[10] Lee, J.-H., Jo, J.-K., Kim, D.-A., Patel, K. D., Kim, H.-W. and Lee, H.-H., "Nano-Graphene Oxide Incorporated into Pmma Resin to Prevent Microbial Adhesion" Dental Materials, Vol. 34, No. 4, pp. e63-e72, 2018.

[11] Longo, A., Verucchi, R., Aversa, L., Tatti, R., Ambrosio, A., Orabona, E., Coscia, U., Carotenuto, G. and Maddalena, P., "Graphene Oxide Prepared by Graphene Nanoplatelets and Reduced by Laser Treatment" Nanotechnology, Vol. 28, No. 22, pp. 224002, 2017.

[12] Gao, Y., Picot, O. T., Bilotti, E. and Peijs, T., "Influence of Filler Size on the Properties of Poly (Lactic Acid)(Pla)/Graphene Nanoplatelet (Gnp) Nanocomposites" European Polymer Journal, Vol. 86, pp. 117-131, 2017.

[13] Gopakumar, T. G., Xanthos, M. and Xanthos, M., "Effect of Nanofillers on the Properties of Flexible Protective Polymer Coatings" Polymer Composites, Vol. 27, No. 4, pp. 368-380, Aug, 2006.

[14] Zaman, I., Phan, T. T., Kuan, H.-C., Meng, Q., La, L. T. B., Luong, L., Youssf, O. and Ma, J., "Epoxy/Graphene Platelets Nanocomposites with Two Levels of Interface Strength" Polymer, Vol. 52, No. 7, pp. 1603-1611, 2011.

[15] Keramati, M., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H. and Sabzi, M., "Incorporation of Surface Modified Graphene Nanoplatelets for Development of Shape Memory Pla Nanocomposite" Fibers and Polymers, Vol. 17, No. 7, pp. 1062-1068, 2016.

بیشتر شود مساحت سطح شکست نمونه ها بیشتر شده و زبرتر به نظر می‌رسد.

جدول 5 خواص کششی نمونه های UPVC/PMMA/GNP حاوی 40 phr DOP.

Table 5. Tensile properties of UPVC/PMMA/GNP samples containing 40phr DOP.

خواص	ازدیاد طول %	مدول ینگ MPa	استحکام کششی MPa	مقاومت ضربه J/m
V100M0G0	360.47±8.28	28.19±1.50	19.11±1.00	25.77±1.13
V0M100G0	405.47±4.50	32.19±1.02	28.35±1.02	37.77±1.65
V90M10G0	385.47±7.03	35.19±2.22	21.23±0.98	30.77±2.05
V80M20G0	380.34±9.45	42.34±4.60	22.50±0.98	33.18±1.33
V90M10G0.5	309.54±3.17	64.38±7.76	17.45±0.76	24.81±0.97
V80M20G0.5	306.19±2.51	69.72±4.94	17.09±0.83	28.16±1.40
V90M10G1	258.50±10.00	76.82±4.94	16.53±0.48	19.26±1.08
V80M20G1	252.19±11.25	80.12±2.11	15.77±0.32	21.12±1.36
V90M10G2	190.99±1.51	83.81±4.61	14.09±0.44	15.35±1.01
V80M20G2	183.79±13.7	86.41±4.57	12.97±0.57	15.89±1.55

این اثر را می توان به افزایش پیچ و خم مسیر رشد ترک بستر پلیمری در برخورد با ذرات نانو گرافن با توجه به نسبت منظر بالای آنها نسبت داد. کلوخه های میکرومتری مشاهده شده در بخش (د) شکل ۳ نشان دهنده پراکنش ضعیف نانوکرافن در درصدهای بالا می‌باشد.

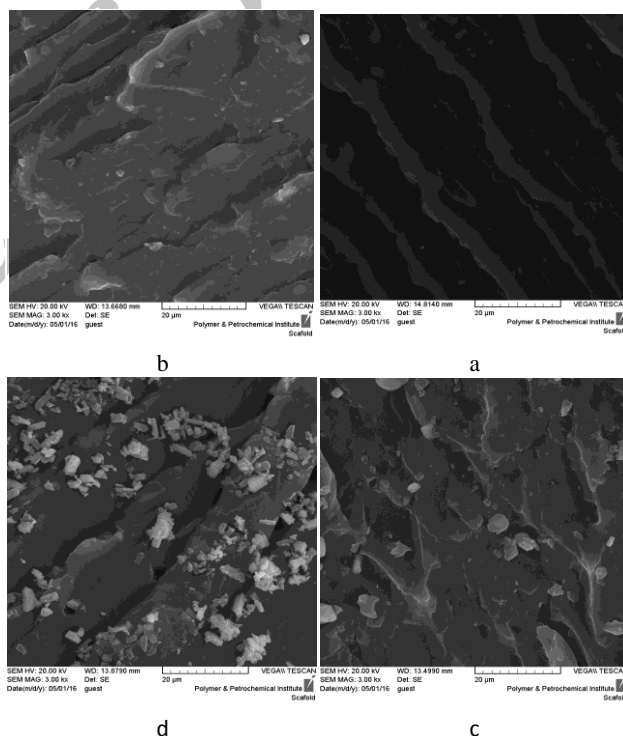


Fig 3. SEM micrographs of UPVC/PMMA(80/20) nanocomposites containing 0, 0.5, 1 and 2 phr GNP (20µm).

شکل 3 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت های (۸۰/۲۰) PVC/PMMA در حضور ۰، ۰/۵ و ۱ و ۲ درصد نانو گرافن با بزرگنمایی ۲۰ میکرومتر.

4-نتیجه گیری

بررسی نمونه های نانوکامپوزیتی سه جزئی PVC/PMMA/GNP حاوی ۰/۵، ۱ و ۲ نانوکرافن با ترکیب درصد های متفاوت دو جزء پلیمری PVC/PMMA شامل ۸۰/۲۰ و ۹۰/۱۰ توسط آزمون های پراش پرتو ایکس، خواص کششی و خواص ضربه نشان داد که در درصدهای ثابت نانوکرافن،

- [16] Wang, D., Parlow, D., Yao, Q. and Wilkie, C. A., "Pvc-Clay Nanocomposites: Preparation, Thermal and Mechanical Properties" *Journal of Vinyl and Additive Technology*, Vol. 7, No. 4, pp. 203-213, 2001.
- [17] Shiraiwa, M., Pfrang, C., Koop, T. and Pöschl, U., "Kinetic Multi-Layer Model of Gas-Particle Interactions in Aerosols and Clouds (Km-Gap): Linking Condensation, Evaporation and Chemical Reactions of Organics, Oxidants and Water" *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 12, No. 5, pp. 2777-2794, 2012.
- [18] Duan, J., Shao, S., Wang, L., Jiang, P. and Liu, B., "Polylactide/Graphite Nanosheets/Mwcnts Nanocomposites with Enhanced Mechanical, Thermal and Electrical Properties" *Iranian Polymer Journal*, Vol. 21, No. 2, pp. 109-120, 2012.
- [19] Alipour, A., Naderi, G., Bakhshandeh, G. R., Valic, H. and Shokoohi, S., "Elastomer Nanocomposites Based on Nr/Epdm/Organoclay: Morphology and Properties" *International Polymer Processing*, Vol. 2011, No. 1, pp. 48-55, 2011.
- [20] Aouachria, K. and Belhaneche-Bensemra, N., "Miscibility of Pvc/Pmma Blends by Vicat Softening Temperature, Viscometry, Dsc and Ftir Analysis" *Polymer testing*, Vol. 25, No. 8, pp. 1101-1108, 2006.
- [21] Shen, S. and Torkelson, J. M., "Miscibility and Phase Separation in Poly (Methyl Methacrylate)/Poly (Vinyl Chloride) Blends: Study of Thermodynamics by Thermal Analysis" *Macromolecules*, Vol. 25, No. 2, pp. 721-728, 1992.
- [22] Pérez Amaro, L., Coiai, S., Conzatti, L., Manariti, A., Ciardelli, F. and Passaglia, E., "The Effect of Layered Double Hydroxides Dispersion on Thermal and Mechanical Properties of Poly (Vinyl Chloride)/Poly (Methyl Methacrylate) Blends" *Polymer International*, Vol. 62, No. 4, pp. 554-565, 2013.
- [23] Chong, H., Hinder, S. and Taylor, A., "Graphene Nanoplatelet-Modified Epoxy: Effect of Aspect Ratio and Surface Functionality on Mechanical Properties and Toughening Mechanisms" *Journal of materials science*, Vol. 51, No. 19, pp. 8764-8790, 2016.
- [24] Dul, S., Fambri, L., Merlini, C., Barra, G., Bersani, M., Vanzetti, L. and Pegoretti, A., "Effect of Graphene Nanoplatelets Structure on the Properties of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Composites" *Polymer Composites*.
- [25] Ramesh, S., Leen, K. H., Kumutha, K. and Arof, A., "Ftir Studies of Pvc/Pmma Blend Based Polymer Electrolytes" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 66, No. 4-5, pp. 1237-1242, 2007.
- [26] Soman, V. V. and Kelkar, D. S., "Ftir Studies of Doped Pmma-Pvc Blend System" in *Proceeding of Wiley Online Library*, pp. 152-161.
- [27] Modak, S. K., Mandal, A. and Chakrabarty, D., "Studies on Synthesis and Characterization of Poly (Methyl Methacrylate)-Bentonite Clay Composite by Emulsion Polymerization and Simultaneous in Situ Clay Incorporation" *Polymer Composites*, Vol. 34, No. 1, pp. 32-40, 2013.
- [28] Wang, Y., Zhang, H. Z. and Wu, Y., "Structure and Properties of Strain-Induced Crystallization Rubber-Clay Nanocomposites by Co-Coagulating the Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension" *J Appl Polym Sci*, Vol. 96, pp. 318, 2005.
- [29] Unnikrishnan, L., Mohanty, S. and Nayak, S. K., "Evaluation of Flame Retardancy and Shear Resistivity Characteristics of Organoclay within Acrylate Polymer" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 118, No. 1, pp. 405-416, 2014.
- [30] Varghese, S., Gatos, K. G., Apostolov, A. A. and Karger-Kocsis, J., "Morphology and Mechanical Properties of Layered Silicate Reinforced Natural and Polyurethane Rubber Blends Produced by Latex Compounding" *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, No. 1, pp. 543-551, Apr 5, 2004.
- [31] Varghese, S. and Karger-Kocsis, J., "Melt-Compounded Natural Rubber Nanocomposites with Pristine and Organophilic Layered Silicates of Natural and Synthetic Origin" *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 91, pp. 813-819, 2004.

Archive