

## بررسی خواص رئولوژیکی و استحکام برشی پلاستیزول بهبودیافته با نانوسیلیکا و نانوکربنات کلسیم با

### روش تاگوچی

محمد تقوی<sup>۱</sup>، محمدرضا کلائی<sup>۲\*</sup>، علیرضا عقیلی<sup>۳</sup>

۱. گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، تهران، ایران
۲. مرکز تحقیقات فن آوری نانو، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، تهران، ایران
۳. گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز، شیراز، ایران

تاریخ دریافت:

۱۴۰۱/۰۴/۲۲

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۰۵/۳۰

چکیده

پلاستیزول سوسپانسیونی است که از ذرات ریز پلی(وینیل کلراید)، نرم‌کننده، تثبیت‌کننده، رنگدانه و پرکننده تشکیل شده است و می‌تواند به عنوان عایق زیر بدنه خودرو مورد استفاده قرار گیرد. در این تحقیق، مواد افزودنی و پرکننده مؤثر بر خواص رئولوژی و مکانیکی پلاستیزول، با فرض ثابت بودن نوع و میزان رزین پی وی سی و نرم‌کننده، بوسیله روش طراحی آزمایش تاگوچی مورد ارزیابی قرار گرفت. نوع کربنات کلسیم و مقادیر نانوسیلیکا، حلال و افزودنی مایع به عنوان متغیرهای آزمون در سه سطح مورد بررسی قرار گرفتند و از آرایه L9 در طراحی آزمایش تاگوچی استفاده شد. ویسکوزیته در سرعت پایین و سرعت بالا و ویسکوزیته بینگهام و حد تسلیم نمونه‌ها، همچنین نیروی مقاومت برشی (استحکام برشی) برای نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. نانوکربنات کلسیم باعث افزایش حد تسلیم، ویسکوزیته بینگهام و بهبود شره پلاستیزول می‌شود. عملکرد افزودنی مایع در بهبود خواص پلاستیزول بهتر از پودر نانوسیلیکا است. حلال باعث کاهش ویسکوزیته بینگهام می‌شود در حالی که تأثیر ناچیزی بر حد تسلیم پلاستیزول دارد. نانوسیلیکا و نانوکربنات کلسیم تأثیر زیادی بر استحکام برشی پلاستیزول داشته و باعث افزایش استحکام برشی می‌شوند.

پلاستیزول، استحکام برشی، تاگوچی، رئولوژی، کربنات کلسیم، پوشش زیر بدنه خودرو.

واژگان کلیدی



# AMNC

## Evaluation of rheological properties and shear strength of modified plastisol by nano-silica and nano-calcium carbonate using Taguchi method

Mohammad Taghavi<sup>1</sup>, Mohammad Reza Kalaei<sup>1,2\*</sup>, Alireza Aghili<sup>3</sup>

1. Faculty of Polymer Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Nano Technology Research Center, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

3. Faculty of Polymer Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

### Abstract

Plastisol is a suspension of small poly(vinyl chloride) particles, plasticizer, stabilizer, pigment and filler and can be used as a coating for the underbody insulator of cars. In this study, the influence of additives and fillers on the rheological and mechanical properties of plastisol were evaluated by Taguchi experimental design method, taking into account that the type and amount of PVC resin and plasticizer remained unchanged. The type of calcium carbonate and the amounts of nano-silica, solvent and liquid additive were investigated as the factors at three levels and the L9 array was used in the Taguchi design of experiment. Low and high-speed viscosities, the Bingham viscosity and the yield strength of the samples, as well as their shear resistance (shear strength) were measured. Nano-calcium carbonate increases the yield strength, Bingham viscosity and improves the flow of plastisol. The influence of liquid additive is better than that of nano-silica powder in improving the properties of plastisol. The solvent decreases the Bingham viscosity while having little effect on the yield strength of the plastisol. Nano-silica and nano-calcium carbonate have a great effect on the shear strength of plastisol and increase the shear strength.

### Keywords

Plastisol, shear strength, Taguchi, rheology, calcium carbonate, undercarriage.

## ۱- مقدمه

عایق زیر بدنه خودرو، پوششی است بر پایه پلی(وینیل کلراید) (PVC) که به این گروه از مواد پلاستیزول گفته می‌شود. پلاستیزول سوسپانسیونی از ذرات پی وی سی در یک فاز پیوسته مایع است که از نرم کننده، مواد کمکی مانند تثبیت کننده ها، رنگدانه ها، عوامل دمنده و گاهی اوقات پرکننده‌های معدنی تشکیل شده است [۱، ۲]. پوشش زیر بدنه خودرو جهت حفاظت زیر بدنه اتومبیل در مقابل عوامل محیطی مانند آب، ذرات شن و ماسه، ضربات سنگریزه و سایش ناشی از آن مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین خواص لاستیکی این پوشش باعث شده است که به عنوان عایق صداگیر برای زیر بدنه اتومبیل عمل کند [۳]. همانطور که اشاره شد به علت انتظارات خاصی که از این پوشش می‌رود جزء ضخیم ترین پوشش‌ها محسوب می‌شود. این پوشش با ضخامت‌های مختلف از ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ میکرون فیلم خشک و بعضاً بیشتر از ۱۰۰۰ میکرون در زیر بدنه خودرو اعمال می‌شود [۳]. پوشش زیر بدنه خودرو به عنوان مواد پلاستیزول از نوع سیالات غیر نیوتنی هستند که دارای تنش تسلیم (حد جریان) می‌باشند که از مدل بینگهام پلاستیک (Bingham Plastic) تبعیت می‌کنند. بینگهام تنش تسلیم را به صورت قانون خطی با عرض از مبدأ بیان کرد:

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} & \tau \geq \tau_0 \\ \gamma = 0 & \tau \leq \tau_0 \end{cases} \quad (1)$$

سیالات بینگهام برای جاری شدن نیازمند وارد شدن مقدار نیرو و تنش اولیه می‌باشند به محض وارد شدن نیرو و تنش اولیه (تنش تسلیم) سیال شروع به جریان یافتن می‌کند. همچنین شیب این خط بیانگر ویسکوزیته سیال بینگهام است [۴]. پلاستیزول‌ها با توزیع اندازه ذرات پهن در سرعت‌های برشی پایین ویسکوزیته بیشتر و با افزایش سرعت برشی سرعت افت ویسکوزیته بالایی دارند همچنین دچار شکست در سرعت برشی بالا می‌شوند [۱، ۵]. گرانروی بیشتر پلاستیزول‌ها نشان دهنده برهم کنش‌های بیشتر بین رزین و نرم کننده است [۳]. ویسکوزیته پلاستیزول پلی(وینیل کلراید) تازه ساخته شده طی انبارداری و با گذشت زمان افزایش پیدا می‌کند که به این پدیده پیرشدگی پلاستیزول یا پیر شدگی گرانروی می‌گویند [۶]. به طور سنتی، کربنات کلسیم با اندازه میکرون به منظور کاهش هزینه فرمولاسیون به پلاستیزول‌ها اضافه می‌شود. کربنات کلسیم رسوبی هنگامی که به اندازه نانو مورد استفاده قرار می‌گیرد، اگر بتواند به طور مؤثر در ماتریس پلیمری پراکنده شود، دارای خواص ویژه ای است [۷-۹]. در برخی موارد نانوکربنات کلسیم ممکن است تاثیر منفی بر عملکرد پلاستیزول داشته باشد به عنوان مثال اگر نانوکربنات کلسیم به طور یکنواخت در پلاستیزول پخش نشود باعث تشکیل لخته می‌شود [۱۰]. پودر نانوسیلیکا از افزودنی‌هایی است که تاثیر زیادی بر خواص

رئولوژیکی و خواص مکانیکی پلاستیزول‌ها دارد [۱۱، ۱۲]. استفاده از نانوسیلیکا و نانوکربنات کلسیم باعث افزایش نیروی پیوستگی و استحکام پلیمر می‌شود [۲، ۱۳].

در این تحقیق با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی، اثر چهار فاکتور مختلف در فرمولاسیون پلاستیزول شامل مقدار پودر نانوسیلیکا، نوع کربنات کلسیم، مقدار حلال مصرفی و مقدار افزودنی مایع بر خواص رئولوژیکی شامل ویسکوزیته با سرعت کم و سرعت زیاد، حد تسلیم، ویسکوزیته بینگهام و استحکام برشی پلاستیزول بهبودیافته مورد بررسی قرار گرفت و مقدار بهینه ترکیب درصد در فرمولاسیون برای هر کدام از خواص ذکر شده به دست آمد.

## ۲- تجربی

### ۲-۱- مواد

در این پژوهش، از رزین PVC گرید امولسیون EM<sup>۳۰۹۰</sup> ساخت شرکت Hanwha Chemical استفاده شد. ویسکوزیته سیال بینگهام این رزین در دور rpm ۲۰ معادل ۸۷ پاسکال ثانیه است. همچنین درجه پلیمریزاسیون آن ۱۱۵۰ و مقدار K معادل ۶۹ است. نرم کننده مورد استفاده دی‌اکتیل فتالات (DOP) با گرید تجاری مرغوب ساخت شرکت شکوه شیمی ایران (خلوص ۹۹٪، با دانسیته ۰/۹۸۵ گرم بر سانتیمتر مکعب) مورد استفاده قرار گرفت. در این پلاستیزول کربنات کلسیم در سه نوع به عنوان پرکننده به کار گرفته شد. کربنات کلسیم معدنی (GCC) با مش ۳۵۰۰ با نام تجاری OMYACARB 1-SW ساخت شرکت OMYA و کربنات کلسیم رسوبی (PCC) با مش ۳۵۰۰ با نام تجاری BARIN ۹۰۲۴ ساخت شرکت شیمی معدنی همدان و نانوکربنات کلسیم کلئیدی با نام TSP - DonghoPCC ساخت شرکت Dongho Calcium با اندازه ذره ۸۰ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت. همچنین حلال ایزوپارافینیک با نام تجاری ISOPAR H ساخت شرکت ExxonMobil با IBP معادل با ۱۸۱ درجه سانتیگراد استفاده شد. افزودنی فوم سیلیکا پودری با نام تجاری Evonik Industries AEROSIL ۲۰۰ ساخت شرکت AG با اندازه ذره ۱۲ نانومتر و سطح ویژه BET<sup>۲۰۰</sup> (متر مربع بر گرم) به کار گرفته شد. همچنین از افزودنی رئولوژیکی مایع با نام تجاری RHEOBYK-D ۴۱۰ ساخت شرکت BYK آلمان استفاده شد.

### ۲-۲- طراحی آزمایش

از روش‌های طراحی آزمایش زمانی در تحقیقات استفاده می‌گردد که تعداد آزمایش‌ها در حالت کلی زیاد بوده و نیاز به صرف زمان، مواد اولیه و آزمایش‌های زمانبر و پرهزینه باشد و با این روش‌ها می‌توان تعداد آزمایش‌ها را به حداقل رساند. جهت انجام طراحی آزمایش و

آرایه متعامد L9 (جدول ۲) بر اساس تعداد فاکتورها و سطوح انتخاب شد. با توجه به آرایه متعامد انتخاب شده، آزمون‌ها مطابق با چیدمان آرایه‌ها انجام و نتایج جمع آوری شد. این آرایه نشان می‌دهد که باید تعداد ۹ آزمون، مطابق با سطوح مشخص شده در جدول‌های ۲ و ۳ انجام شود. سپس تحلیل آماری نتایج بر اساس تحلیل واریانس (ANOVA) انجام شد. انتخاب سه سطح برای هر یک از عوامل (فاکتورها) این امکان را می‌دهد تا رفتار غیرخطی در اثرگذاری یک عامل بروی پاسخ به خوبی تعیین و ارزیابی شود.

جدول ۱: متغیرها و سطوح آن‌ها در طراحی آزمون نمونه‌های ساخته شده پوشش زیر بدنه خودرو (پلاستیزول)

ردیف	متغیر	نماد	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
۱	مقدار پودر نانوسیلیکا (%)	A	۰/۱	۰/۵	۰/۹
۲	نوع کربنات کلسیم	B	NPCC	GCC	PCC
۳	مقدار حلال مصرفی (%)	C	۱/۵	۲/۵	۴/۵
۴	مقدار افزودنی مایع (%)	D	۰/۱	۰/۲	۰/۳

جدول ۲: جدول طراحی آزمایش تاگوچی با آرایه‌های متعامد L9

شماره آزمایش	فاکتور A	فاکتور B	فاکتور C	فاکتور D
۱	۱	۱	۱	۱
۲	۱	۲	۲	۲
۳	۱	۳	۳	۳
۴	۲	۱	۲	۳
۵	۲	۲	۳	۱
۶	۲	۳	۱	۲
۷	۳	۱	۳	۲
۸	۳	۲	۱	۳
۹	۳	۳	۲	۱

جدول ۳: ثبت متغیرها در جدول طراحی آزمایش تاگوچی با آرایه‌های متعامد L9

شماره آزمایش	مقدار پودر نانوسیلیکا (%)	نوع کربنات کلسیم	مقدار حلال مصرفی (%)	مقدار افزودنی مایع (%)
۱	۰/۱	NPCC	۱/۵	۰/۱
۲	۰/۱	GCC	۲/۵	۰/۲
۳	۰/۱	PCC	۴/۵	۰/۳
۴	۰/۵	NPCC	۲/۵	۰/۳
۵	۰/۵	GCC	۴/۵	۰/۱
۶	۰/۵	PCC	۱/۵	۰/۲
۷	۰/۹	NPCC	۴/۵	۰/۲
۸	۰/۹	GCC	۱/۵	۰/۳
۹	۰/۹	PCC	۲/۵	۰/۱

### ۲-۳- نحوه ساخت نمونه ها

ساخت نمونه‌ها در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول نرم‌کننده و افزودنی‌های ثابت فرمولاسیون و افزودنی سیلیکا فوم درون همزن ریخته شد و با سرعت ۱۲۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۴۰ دقیقه تحت فرآیند دیسپرسیون قرار گرفت تا ذرات افزودنی و پرکننده به صورت یکنواخت درون نرم‌کننده پخش شوند. سپس در مرحله بعد دور همزن کم شد (حدود ۴۵۰ دور بر دقیقه) و رزین PVC به آن اضافه شد. این مرحله از فرآیند ۲۵ دقیقه زمان برد. پس از اختلاط کامل رزین PVC حلال به همراه افزودنی رئولوژیکی مایع اضافه شد و اجازه داده شد تا به مدت ۲۰ دقیقه فرآیند اختلاط انجام شود. (نکته: چون مقدار حلال یکی از فاکتورهای مورد آزمایش است، مقدار حلال به علاوه نرم‌کننده با مقدار بیشینه حلال برابر می‌باشد یعنی در سطوحی که حلال کم است برای رسیدن به مقدار بیشینه از نرم‌کننده استفاده شد).

پس از این که ذرات به طور کامل پخش شد برای حذف حباب‌های ریز هوا خمیر آماده شده، هواگیری شد تا خمیر پلاستیزول آماده انجام آزمون باشد. آزمون‌ها ۴۸ ساعت پس از ساخت و در دمای ۲۲ تا ۲۸ درجه سانتیگراد انجام شدند.

### ۲-۴- آزمون‌های مشخصه‌یابی

آزمون مقاومت برشی ورقه‌های ساخته شده در دمای محیط آزمایشگاه بر اساس استاندارد داخلی پژو- سیتروئن به شماره PSA D411108 بوسیله دستگاه کشش یونیورسال Hiwa 200 ساخت شرکت ایرانی Hiwa انجام گرفت. برای تعیین خواص رئولوژیکی، از دستگاه رئومتر Rheomat RM300 استفاده شد. آزمون‌های رئومتری از روش Flow Test در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و در محدوده سرعت‌های برشی ۰ تا  $200 \text{ s}^{-1}$  انجام شد. رفتار رئولوژیکی

با مدل بینگهام مطابقت داده شد و پارامترهای ویسکوزیته بینگهام و تنش تسلیم اندازه‌گیری شد. ویسکوزیته سرعت پایین برای نمونه‌ها بوسیله ویسکومتر چرخشی بروک فیلد RV-III در سرعت RPM ۱۰ و اسپیندل ۰۶ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام گرفت و همچنین ویسکوزیته سرعت بالا بوسیله ویسکومتر Cone & Plate Cup 2000 با سرعت RPM ۵۰۰ ( $\text{Shear } 1667 \text{ s}^{-1}$ ) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بررسی

نتایج آزمایشگاهی بدست آمده برای خواص رئولوژیکی (ویسکوزیته سرعت پایین در سرعت rpm ۱۰- ویسکوزیته سرعت بالا در سرعت rpm ۵۰۰- ویسکوزیته بینگهام- حد تسلیم) و خواص مکانیکی (نیروی مقاومت برشی) هر یک از نمونه‌های ساخته شده و آزمون‌های انجام شده مطابق جدول شماره ۳ (L9) در جدول شماره ۴ ثبت شده‌اند.

### ۳-۱- بررسی اثر متغیرهای مختلف بر روی ویسکوزیته

#### در سرعت RPM ۱۰

بررسی ویسکوزیته در سرعت پایین (به عنوان نمونه RPM ۱۰) از اهمیت بالایی در شره و ته‌نشینی و پایداری و سایر پارامترهای یک پوشش برخوردار است. بر اساس نمونه‌های ساخته شده مطابق با جدول شماره ۳، اثر چهار فاکتور مورد بررسی بر روی ویسکوزیته با سرعت RPM ۱۰ به کمک روش تاگوچی و نرم افزار مورد بررسی قرار گرفت و تحلیل واریانس نتایج در جدول شماره ۵ نشان داده شده است.

نتایج ثبت شده در این جدول سهم هر یک از فاکتورها را بر روی ویسکوزیته در سرعت پایین (RPM ۱۰) نشان می‌دهد. همانطور که

TYPES OF FAILURE	DESIGNATIONS
Failure of one or both substrates	RS
Failure of one substrate due to delamination	RSD
Failure due to separation of a substrate coating	RAR
Cohesive failure	RC
Cohesive failure with peeling	RCP
Cohesive failures on surface	RCS
Adhesive failure	RA

شکل ۱: شکل برش در آزمون نیروی مقاومت برشی (استحکام برشی) مطابق با استاندارد شرکت پژو (PSA D411108)

جدول ۴: پاسخ‌های هدف و نتایج بدست آمده از آن

شماره آزمایش	ویسکوزیته (cp)	ویسکوزیته (P)	حد تسلیم Pa	ویسکوزیته بینگهام (Pa.s)	نیروی مقاومت برشی Kgf/cm <sup>2</sup>	شکل شکست
شماره ۱	۳۳۰۰۰	۱۲/۶	۷۹	۱/۲۹	۱۸/۳	RCS
شماره ۲	۹۱۰۰	۷/۵	۱۶/۹	۰/۶۸	۱۷/۳	RCS
شماره ۳	۱۷۲۰۰	۸/۱	۴۰	۰/۷۳	۱۷/۹	RCS
شماره ۴	۵۳۰۰۰	۱۲/۷	۱۲۰	۱/۳۴	۱۸/۲	RCS
شماره ۵	۹۰۰۰	۶/۳	۱۵/۴	۰/۵۸	۱۷/۶	RCS
شماره ۶	۳۰۵۰۰	۱۱/۳	۷۳/۵	۱/۲۶	۱۸/۱	RCS
شماره ۷	۵۸۰۰۰	۱۱/۱	۱۳۱	۱/۲۵	۱۸/۵	RCS
شماره ۸	۲۷۵۰۰	۱۱/۵	۶۸/۷	۱/۲۸	۱۷/۸	RCS
شماره ۹	۲۳۰۰۰	۱۰/۸	۴۸/۵	۱/۱۹	۱۸/۴	RCS

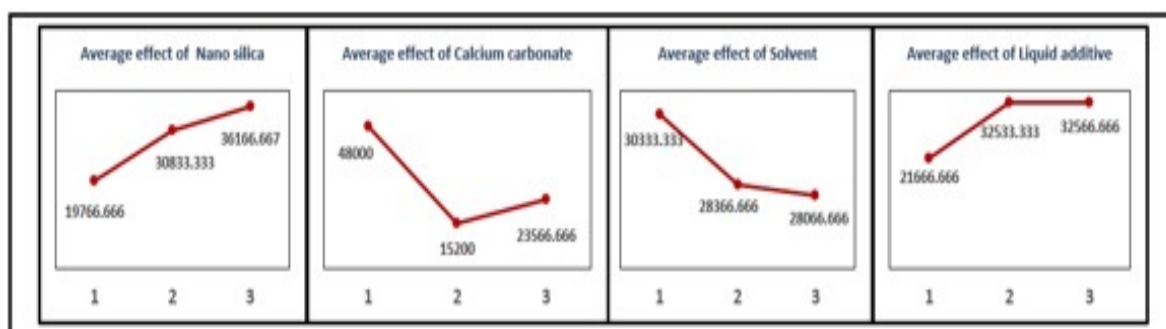
جدول ۵: تحلیل واریانس مربوط به اثر متغیرها بر روی ویسکوزیته با سرعت ۱۰ RPM پلاستیزول (پوشش زیر بدنه خودرو)

متغیر	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	جمع خالص اثر	میزان تاثیر (درصد اثر)
مقدار پودر نانوسیلیکا (%)	۲	۴۱۹۸۷۵۸۸۱/۳۳۶	۲۰۹۹۳۷۹۴۰/۶۶۸	۴۱۹۸۷۵۸۸۱/۳۳۶	۱۷/۴۳۱
نوع کربنات کلسیم	۲	۴۷۲۸۲۸۷۹۶/۸۳۱	۸۷۱۴۱۴۳۹۸/۴۱۵	۴۷۲۸۲۸۷۹۶/۸۳۱	۷۲/۳۵۵
مقدار حلال مصرفی (%)	۲	۹۰۹۵۴۵۳/۶۰۲	۴۵۴۷۷۲۶/۸۰۱	۹۰۹۵۴۵۳/۶۰۲	۰/۳۷۷
مقدار افزودنی مایع (%)	۲	۲۳۶۸۹۵۴۷۰/۷۸۹	۱۱۸۴۴۷۷۳۵/۳۹۴	۲۳۶۸۹۵۴۷۰/۷۸۹	۹/۸۳۵

می‌باشد. در مورد اثر حلال بر ویسکوزیته مشاهده می‌شود که سطح یک، کمترین درصد حلال و بیشترین ویسکوزیته در سرعت پایین برای پلاستیزول را به خود اختصاص می‌دهد. در سطح دو و سه با افزایش مقدار حلال، ویسکوزیته با شیب بسیار کمتری کاهش می‌یابد. در آخرین شکل اثر افزودنی مایع بر ویسکوزیته پلاستیزول قابل مشاهده است. در سطح یک و با کمترین مقدار، افزودنی مایع کمترین اثر را بر ویسکوزیته در سرعت پایین دارد اما در سطح دو و سه با وجود این که این اثر همچنان افزایشی است اما ویسکوزیته‌ها بسیار به هم نزدیک می‌باشد و به میزان قابل توجهی شیب منحنی کم می‌شود و به این معنی است که یک نقطه بهینه در مصرف این ماده وجود دارد و با افزایش بیشتر، تاثیر زیادی در افزایش ویسکوزیته نخواهیم دید. با توجه به این که برای اعمال پوشش زیر بدنه خودرو با ضخامت زیاد باید حد شره بسیار بالایی داشته باشیم (بیش از ۱۰۰۰

در این جدول نشان داده شده، بیشترین اثر بر روی ویسکوزیته مربوط به نوع کربنات کلسیم است. این در حالی است که مقدار حلال مصرفی کمترین سهم را دارد. سهم مقدار پودر نانوسیلیکا از کربنات کلسیم بسیار کمتر می‌باشد اما از سهم افزودنی مایع بیشتر است. تاثیر هر یک از این فاکتورها در سطوح مختلف به صورت نمودار در شکل ۲ نشان داده شده است.

در مورد اثر نانوسیلیکا مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار نانوسیلیکا ویسکوزیته مواد پلاستیزول افزایش می‌یابد. اما در مورد نوع کربنات کلسیم، تاثیر زیاد نانو کربنات کلسیم به خوبی مشاهده می‌شود. بیشترین ویسکوزیته مربوط به نانو کربنات کلسیم (NPCC) است و کمترین ویسکوزیته مربوط به کربنات کلسیم معدنی (GCC) می‌باشد. ویسکوزیته حاصل از کربنات کلسیم رسوبی کمی بیشتر از کربنات کلسیم معدنی و با اختلاف زیاد، کمتر از نانو کربنات کلسیم



شکل ۲: نمودار تاثیر متغیرهای مختلف بر روی ویسکوزیته ۱۰ RPM پلاستیزول (پوشش زیر بدنه خودرو)

جدول ۶: شرایط بهینه و عملکرد متغیرهای مختلف و سطوح متناظر مربوط به اثر ویسکوزیته در سرعت پایین (RPM ۱۰)

متغیر	سطح بهینه
مقدار پودر نانوسیلیکا (%)	۰/۹
نوع کربنات کلسیم	NPCC
مقدار حلال مصرفی (%)	۱/۵
مقدار افزودنی مایع (%)	۰/۳

حالی است که مقدار افزودنی مایع کمترین سهم را دارد. سهم حلال مصرفی از سهم پودر نانوسیلیکا بیشتر است. تاثیر هر یک از این فاکتورها در سطوح مختلف به صورت نمودار در شکل ۳ نشان داده شده است.

در مورد اثر نانوسیلیکا مشاهده می شود که با افزایش مقدار نانوسیلیکا ویسکوزیته مواد پلاستیزول با شیب زیاد افزایش می یابد. در مورد نوع کربنات کلسیم، بیشترین ویسکوزیته مربوط به نانوکربنات کلسیم (NPCC) است هر چند که در مقایسه با ویسکوزیته در سرعت های پایین چندان قابل ملاحظه نیست. کمترین ویسکوزیته مربوط به کربنات کلسیم معدنی (GCC) است. ویسکوزیته کربنات کلسیم رسوبی بیشتر از کربنات کلسیم معدنی و کمتر از نانوکربنات کلسیم می باشد. در مورد اثر حلال بر ویسکوزیته مشاهده می شود که سطح یک بیشترین ویسکوزیته در سرعت بالا برای پلاستیزول را

میکرومتر) این مستلزم بالا بودن ویسکوزیته در سرعت پایین است. بر این اساس شرایط بهینه بیشترین ویسکوزیته در سرعت پایین در نظر گرفته می شود. شرایط بهینه در جدول شماره ۶ نشان داده شده است.

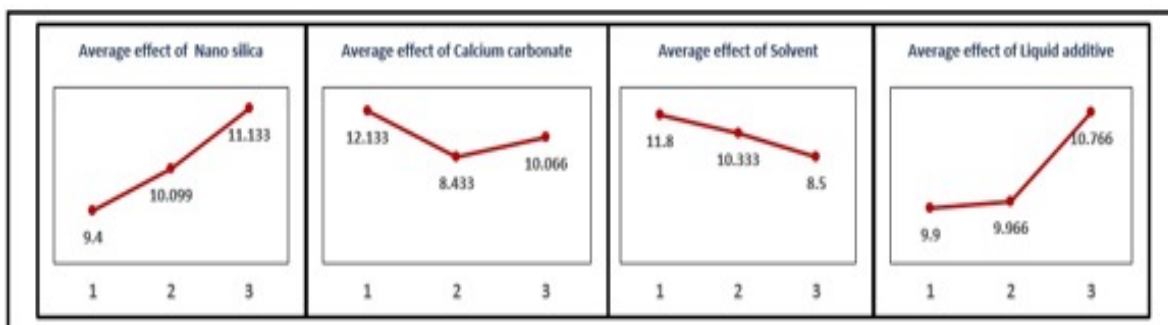
### ۳-۲- بررسی اثر متغیرهای مختلف بر روی ویسکوزیته در سرعت RPM ۵۰۰

بررسی ویسکوزیته در سرعت بسیار بالا (RPM ۵۰۰) در اسپری شدن پوشش زیر بدنه خودرو دارای اهمیت زیادی است. اثر چهار فاکتور مورد بررسی بر روی ویسکوزیته با سرعت RPM ۵۰۰ و تحلیل واریانس نتایج در جدول شماره ۷ ثبت شده است.

نتایج ثبت شده در این جدول سهم هر یک از فاکتورها را بر روی ویسکوزیته در سرعت بالا (RPM ۵۰۰) نشان می دهد. همان طور که در جدول شماره ۷ نشان داده شده است، بیشترین اثر بر روی ویسکوزیته در سرعت بالا مربوط به نوع کربنات کلسیم است. این در

جدول ۷: تحلیل واریانس مربوط به اثر متغیرها بر روی ویسکوزیته با سرعت RPM ۵۰۰ پلاستیزول (پوشش زیر بدنه خودرو)

متغیر	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	جمع خالص اثر	میزان تاثیر (درصد اثر)
مقدار پودر نانوسیلیکا (%)	۲	۴/۵۶۲	۲/۲۸۱	۴/۵۶۲	۱۰/۶۱۲
نوع کربنات کلسیم	۲	۲۰/۶۲۸	۱۰/۳۱۴	۲۰/۶۲۸	۴۷/۹۸۶
مقدار حلال مصرفی (%)	۲	۱۶/۴۰۲	۸/۲۰۱	۱۶/۴۰۲	۳۸/۱۵۴
مقدار افزودنی مایع (%)	۲	۱/۳۹۵	۰/۶۹۷	۱/۳۹۵	۳/۲۴۶



شکل ۳: نمودار تاثیر متغیرهای مختلف بر روی ویسکوزیته در RPM ۵۰۰ پلاستیزول (پوشش زیر بدنه خودرو)

فاکتور مورد بررسی بر روی حد تسلیم به کمک روش تاگوچی مورد بررسی قرار گرفت و تحلیل واریانس حاصل در جدول شماره ۹ ثبت شده است.

نتایج ثبت شده در این جدول سهم هر یک از فاکتورها را بر روی حد تسلیم نشان می‌دهد. همانطور که در جدول شماره ۹ نشان داده شده، بیشترین اثر بر روی حد تسلیم مربوط به نوع کرنات کلسیم است این در حالی است که مقدار حلال مصرفی کمترین سهم را دارد. سهم مقدار پودر نانوسیلیکا از کرنات کلسیم بسیار کمتر می‌باشد اما از سهم افزودنی مایع بیشتر است.

تأثیر هر یک از این فاکتورها در سطوح مختلف به صورت نمودار در شکل ۴ نشان داده شده است.

در مورد اثر نانوسیلیکا مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار نانوسیلیکا حد تسلیم مواد پلاستیزول افزایش می‌یابد. اما در مورد نوع کرنات کلسیم تأثیر زیاد نانوکرنات کلسیم به خوبی مشاهده می‌شود. بیشترین حد تسلیم مربوط به نانوکرنات کلسیم (NPCC) و کمترین حد تسلیم مربوط به کرنات کلسیم معدنی (GCC) است. حد تسلیم حاصل از کرنات کلسیم رسوبی کمی بیشتر از کرنات کلسیم

به خود اختصاص می‌دهد. در سطح دو و سه با افزایش مقدار حلال، ویسکوزیته همچنان کاهش می‌یابد. در آخرین شکل اثر افزودنی مایع بر ویسکوزیته پلاستیزول قابل مشاهده است. در سطح یک و با کمترین مقدار، افزودنی مایع کمترین اثر را بر ویسکوزیته در سرعت بالا دارد اما در سطح دو و سه این اثر همچنان افزایشی است و ویسکوزیته سطح سه بیشترین مقدار را دارا می‌باشد و به میزان قابل توجهی شیب منحنی افزایش می‌یابد و مانند ویسکوزیته در سرعت پایین به این معنی است که نقطه بیشینه در مصرف این ماده به دست آمده و با افزایش بیشتر این افزودنی تأثیر زیادی در افزایش ویسکوزیته خواهیم دید. برای پاشش مواد پلاستیزول تحت تنش‌های بالا مستلزم پایین بودن ویسکوزیته در سرعت بالا می‌باشد بر این اساس شرایط بهینه کمترین ویسکوزیته در سرعت بالاتر نظر گرفته می‌شود. شرایط بهینه در جدول شماره ۸ نشان داده شده است.

### ۳-۳- بررسی اثر متغیرهای مختلف بر روی حد تسلیم

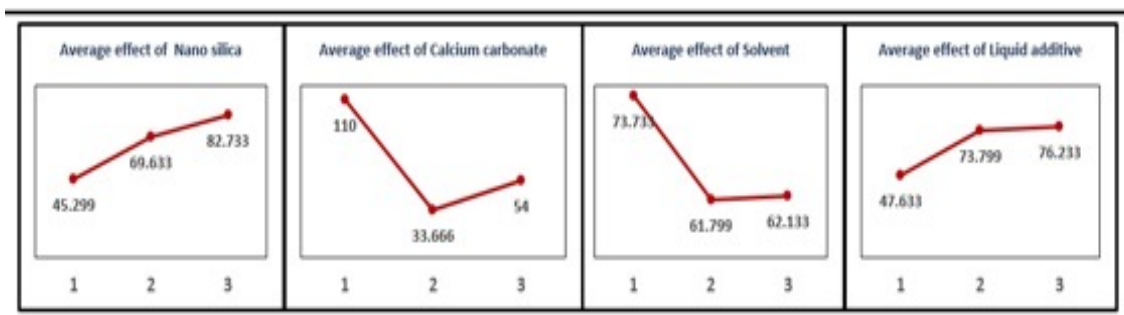
بررسی حد تسلیم مواد پلاستیزول از اهمیت بالایی در کاربری یک پوشش بسیار ضخیم مانند پوشش زیر بدنه خودرو برخوردار است. بر اساس نمونه‌های ساخته شده مطابق با جدول شماره ۳، اثر چهار

جدول ۸: شرایط بهینه و عملکرد متغیرهای مختلف و سطوح متناظر مربوط به اثر ویسکوزیته در سرعت بالا (RPM ۵۰۰)

سطح بهینه	متغیر
۰/۱	مقدار پودر نانوسیلیکا (%)
GCC	نوع کرنات کلسیم
۴/۵	مقدار حلال مصرفی (%)
۰/۱	مقدار افزودنی مایع (%)

جدول ۹: تحلیل واریانس مربوط به اثر متغیرها بر روی حد تسلیم پلاستیزول (پوشش زیر بدنه خودرو)

فاکتور	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	جمع خالص اثر	میزان تأثیر (درصد اثر)
مقدار پودر نانوسیلیکا (%)	۲	۲۱۶۴/۹۷۳	۱۰۸۲/۴۸۶	۲۱۶۴/۹۷۳	۱۶/۳۴۵
نوع کرنات کلسیم	۲	۹۳۷۶/۲۲۲	۴۶۸۸/۱۱۱	۹۳۷۶/۲۲۲	۷۰/۳۵۵
مقدار حلال مصرفی (%)	۲	۲۷۷/۰۷۳	۱۳۸/۵۳۶	۲۷۷/۰۷۳	۲/۰۷۹
مقدار افزودنی مایع (%)	۲	۱۵۰۸/۵۷۱	۷۵۴/۲۸۵	۱۵۰۸/۵۷۱	۱۱/۳۱۹



شکل ۴: نمودار تأثیر متغیرهای مختلف بر روی حد تسلیم پلاستیزول (پوشش زیر بدنه خودرو)



### ۳-۴- بررسی اثر متغیرهای مختلف بر روی ویسکوزیته بینگهام

بررسی ویسکوزیته بینگهام از اهمیت زیادی در پوشش زیر بدنه خودرو برخوردار است. اثر چهار فاکتور مورد بررسی بر روی ویسکوزیته بینگهام که تحلیل واریانس حاصل در جدول شماره ۱۱ ثبت شده است.

نتایج ثبت شده در این جدول سهم هر یک از فاکتورها را بر روی ویسکوزیته بینگهام نشان می‌دهد. همانطور که در جدول شماره ۱۱ نشان داده شده است، بیشترین اثر بر روی ویسکوزیته بینگهام مربوط به نوع کربنات کلسیم است این در حالی است که مقدار افزودنی مایع کمترین سهم را دارد. سهم حلال مصرفی از سهم نانوسیلیکا بیشتر می‌باشد.

تاثیر هر یک از این فاکتورها در سطوح مختلف به صورت نمودار در شکل ۵ نشان داده شده است.

در مورد اثر نانوسیلیکا مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار

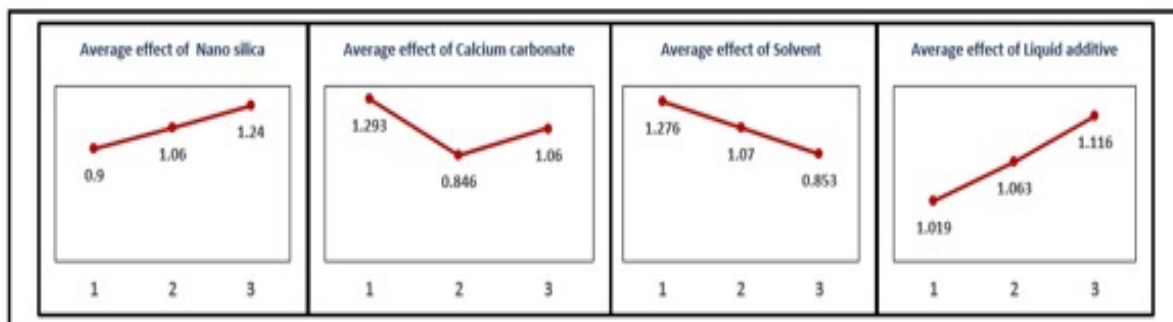
معدنی و کمتر از نانوکربنات کلسیم می‌باشد. در مورد اثر حلال بر حد تسلیم مشاهده می‌شود که سطح یک کمترین درصد حلال و بیشترین حد تسلیم برای پلاستیزول را به خود اختصاص می‌دهد و کمترین حد تسلیم مربوط به سطح سه با کمترین مقدار است در سطح دو و سه شیب منحنی کم شده است. در آخرین شکل اثر افزودنی مایع بر حد تسلیم پلاستیزول قابل مشاهده است. در سطح یک و با کمترین مقدار، افزودنی مایع کمترین اثر را بر حد تسلیم دارد اما در سطح دو و سه با وجود این که این اثر همچنان افزایشی است اما حد تسلیم بسیار به هم نزدیک می‌باشد که به میزان قابل توجهی شیب منحنی کم می‌شود و به این معنی است که نقطه بهینه در مصرف این ماده به دست آمده است. با توجه به این که برای اعمال پوشش زیر بدنه خودرو با ضخامت بالا باید حد شره بالایی داشته باشیم (بیش از ۱۰۰۰ میکرومتر) این مستلزم بالا بودن حد تسلیم است. بر این اساس شرایط بهینه بیشترین حد تسلیم در نظر گرفته می‌شود. شرایط بهینه در جدول شماره ۱۰ نشان داده شده است.

جدول ۱۰: شرایط بهینه و عملکرد متغیرهای مختلف و سطوح متناظر مربوط به اثر حد تسلیم

متغیر	سطح بهینه
مقدار پودر نانوسیلیکا (%)	۰/۹
نوع کربنات کلسیم	NPCC
مقدار حلال مصرفی (%)	۱/۵
مقدار افزودنی مایع (%)	۰/۳

جدول ۱۱: تحلیل واریانس مربوط به اثر متغیرها بر روی ویسکوزیته بینگهام پلاستیزول (پوشش زیر بدنه خودرو)

فاکتور	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	جمع خالص اثر	میزان تاثیر (درصد اثر)
مقدار پودر نانوسیلیکا (%)	۲	۰/۱۷۳	۰/۰۸۶	۰/۱۷۳	۲۲/۹۵۹
نوع کربنات کلسیم	۲	۰/۲۹۹	۰/۱۴۹	۰/۲۹۹	۳۹/۶۰۶
مقدار حلال مصرفی (%)	۲	۰/۲۶۸	۰/۱۳۴	۰/۲۶۸	۳۵/۵۵۹
مقدار افزودنی مایع (%)	۲	۰/۰۱۴	۰/۰۰۷	۰/۰۱۴	۱/۸۶



شکل ۵: نمودار تاثیر متغیرهای مختلف بر روی ویسکوزیته بینگهام پلاستیزول (پوشش زیر بدنه خودرو)

مختلف بر روی نیروی مقاومت برشی نمونه‌های پلاستیزول در جدول ۱۳ آورده شده است.

همانطور که در این جدول مشاهده می‌شود، نوع کربنات کلسیم بالاترین سهم را بر روی نیروی مقاومت برشی پلاستیزول دارد. به فاصله زیاد مقدار حلال مصرفی کمترین سهم را بر روی نیروی مقاومت برشی پلاستیزول دارد. در فاصله ای بسیار نزدیک به آن مقدار افزودنی مایع و در یک سهم بسیار پایین در رتبه سوم قرار دارد. مقدار پودر نانوسیلیکا در رتبه دوم از سهم بر روی نیروی مقاومت برشی قرار دارد. تاثیر هر یک از فاکتورها در سطوح مختلف بر روی نیروی مقاومت برشی در شکل ۶ نشان داده شده است.

در مورد مقدار پودر نانوسیلیکا مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار مصرف این پودر شاهد افزایش نیروی مقاومت برشی هستیم. یعنی سطح یک با کمترین مقدار نانوسیلیکا دارای کمترین مقاومت برشی و سطح سه با بیشترین مقدار نانوسیلیکا دارای بیشترین مقاومت برشی می‌باشد. در مورد نوع کربنات کلسیم، در سطح یک نانوکربنات کلسیم دارای بیشترین نیروی مقاومت برشی و کربنات کلسیم معدنی در سطح دو کمترین نیروی مقاومت برشی را دارد و کربنات کلسیم رسوبی در رتبه دوم و نزدیک به نانوکربنات کلسیم است. اثر مقدار حلال مصرفی بر روی مقاومت برشی همانطور که در شکل ۵ مشخص است در سطح یک دارای بیشترین مقدار و در سطح دو که بسیار نزدیک به سطح سه می‌باشد دارای کمترین مقدار است. در مورد اثر افزودنی مایع بر روی مقاومت برشی همانطور که شکل ۵ مشاهده می‌شود سطح یک با کمترین مقدار دارای بیشترین نیروی مقاومت برشی و در سطح دو و سه با مقدار برابر دارای کمترین نیروی مقاومت برشی است. چسبندگی خوب برای مواد پلاستیزول مستلزم بالا بودن مقاومت برشی است

نانوسیلیکا ویسکوزیته مواد پلاستیزول با شیب زیاد افزایش می‌یابد. در مورد نوع کربنات کلسیم، بیشترین ویسکوزیته بینگهام مربوط به نانوکربنات کلسیم (NPCC) و کمترین ویسکوزیته مربوط به کربنات کلسیم معدنی (GCC) است. ویسکوزیته کربنات کلسیم رسوبی بیشتر از کربنات کلسیم معدنی و کمتر از نانوکربنات کلسیم است. در مورد اثر حلال بر ویسکوزیته مشاهده می‌شود که سطح یک بیشترین ویسکوزیته بینگهام برای پلاستیزول را به خود اختصاص می‌دهد در سطح دو و سه با افزایش مقدار حلال ویسکوزیته همچنان کاهش می‌یابد. در آخرین شکل اثر افزودنی مایع بر ویسکوزیته بینگهام پلاستیزول قابل مشاهده است. در سطح یک و با کمترین مقدار افزودنی مایع کمترین اثر را بر ویسکوزیته بینگهام دارد اما در سطح دو و سه این اثر همچنان افزایشی است و ویسکوزیته سطح سه بیشترین مقدار را دارا می‌باشد و به میزان قابل توجهی شیب منحنی افزایش می‌یابد. برای پاشش مواد پلاستیزول تحت تنش که این تنش از پمپاژ شروع و تا اسپری شدن و در نهایت پخت شدن زمان زیادی را به خود اختصاص می‌دهد مستلزم پایین بودن ویسکوزیته بینگهام می‌باشد بر این اساس شرایط بهینه کمترین ویسکوزیته بینگهام در نظر گرفته می‌شود. شرایط بهینه در جدول شماره ۱۲ نشان داده شده است.

### ۳-۵- بررسی اثر متغیرهای مختلف بر روی نیروی مقاومت برشی

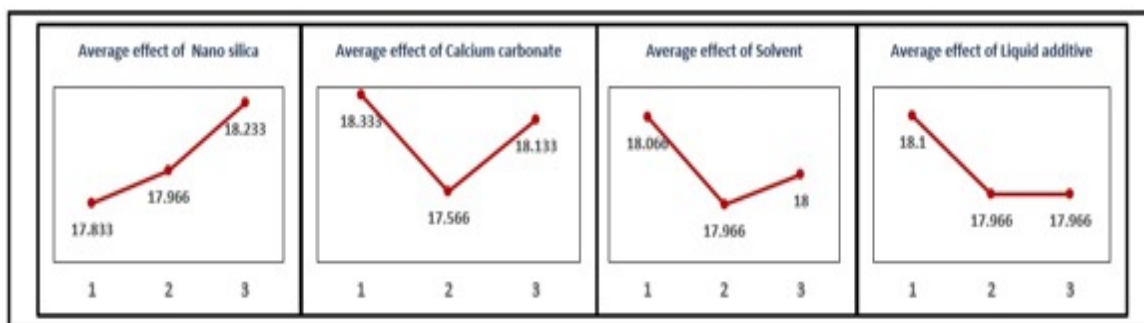
در این بخش اثر فاکتورهای مختلف بر روی میزان نیروی مقاومت برشی نمونه‌های پلاستیزول آورده شده است. نیروی مقاومت برشی یک پارامتر مکانیکی بسیار مهم برای پوشش زیر بدنه خودرو است. نتایج مربوط به آنالیز واریانس مربوط به سهم هر یک از پارامترهای

جدول ۱۲: شرایط بهینه و عملکرد متغیرهای مختلف و سطوح متناظر مربوط به اثر ویسکوزیته بینگهام

متغیر	سطح بهینه
مقدار پودر نانوسیلیکا (%)	۰/۱
نوع کربنات کلسیم	GCC
مقدار حلال مصرفی (%)	۴/۵
مقدار افزودنی مایع (%)	۰/۱

جدول ۱۳: تحلیل واریانس مربوط به اثر متغیرها بر نیروی مقاومت برشی پلاستیزول (پوشش زیر بدنه خودرو)

فاکتور	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	جمع خالص اثر	میزان تاثیر (درصد اثر)
مقدار پودر نانوسیلیکا (%)	۲	۰/۲۴۸	۰/۱۲۴	۰/۲۴۸	۱۹/۹۲
نوع کربنات کلسیم	۲	۰/۹۴۹	۰/۴۷۴	۰/۹۴۹	۷۹/۹۶۴
مقدار حلال مصرفی (%)	۲	۰/۰۱۵	۰/۰۰۷	۰/۰۱۵	۱/۲۶۱
مقدار افزودنی مایع (%)	۲	۰/۰۳۵	۰/۰۱۷	۰/۰۳۵	۲/۸۴۵



شکل ۶: نمودار تاثیر متغیرهای مختلف بر روی نیروی مقاومت برشی پلاستیزول (پوشش زیر بدنه خودرو)

جدول ۱۴: شرایط بهینه و عملکرد متغیرهای مختلف و سطوح متناظر مربوط به اثر مقاومت برشی

متغیر	سطح بهینه
مقدار پودر نانوسیلیکا (%)	۰/۹
نوع کربنات کلسیم	NPCC
مقدار حلال مصرفی (%)	۱/۵
مقدار افزودنی مایع (%)	۰/۱

می‌توان گفت حلال جزء جدایی ناپذیر مواد پلاستیزول در تنظیمات رئولوژیکی می‌باشد.

۴- نتایج بدست آمده برای ویسکوزیته در سرعت پایین (۱۰ RPM) مشابه حد تسلیم و همچنین ویسکوزیته در سرعت بالا (۵۰۰ RPM) مشابه ویسکوزیته بینگهام می‌باشد.

۵- نانوسیلیکا و نانوکربنات کلسیم تاثیر زیادی بر استحکام برشی مواد پلاستیزول داشته و باعث افزایش استحکام برشی شده است.

پس با توجه به این موضوع بهینه شرایط بالا بودن مقاومت برشی است که در جدول ۱۴ نشان داده شده است.

در تمامی آزمونهای مقاومت برشی چسبندگی به سطح ۱۰۰٪ بوده و ما شاهد پارگی نمونه‌ها از قسمت مواد پلاستیزول بودیم که مطابق شکل ۱ حالت قطع از نوع RCS بوده است. این یعنی این که نمونه‌ها از نظر چسبندگی به سطح قابل قبول می‌باشند.

#### ۴- نتیجه

در این پروژه اثر چهار فاکتور از مواد سازنده پوشش زیر بدنه خودرو (پلاستیزول) از نظر رئولوژیکی و مقاومت برشی (چسبندگی) مورد ارزیابی قرار گرفت.

۱- نانوکربنات کلسیم به شکل قابل توجهی باعث افزایش شگفت‌انگیز حد تسلیم و بهبود شره پوشش زیر بدنه خودرو می‌شود. این در حالی است که افزایش ویسکوزیته بینگهام که قابلیت تمایز شدن را کنترل میکند به مقدار کمتری افزایش می‌یابد. کربنات کلسیم رسوبی در مقایسه با کربنات کلسیم معدنی با اندازه ذرات یکسان دارای حد تسلیم بیشتر می‌باشد.

۲- مصرف افزودنی مایع در مقایسه با نانوسیلیکا یک به سه است در حالی که حد تسلیم هر دو در سطح سه (بیشترین مقدار) اختلاف زیادی ندارد و حتی ویسکوزیته بینگهام افزودنی مایع کمتر از نانوسیلیکامی‌باشد.

۳- افزایش مصرف حلال باعث کاهش قابل توجهی در ویسکوزیته بینگهام پوشش زیر بدنه پلاستیزول می‌شود این در حالی است که اثر ناچیزی بر حد تسلیم مواد پلاستیزول دارا می‌باشد.

## ۵- مراجع

1. Y. Abdesselam, J.F. Agassant, R. Castellani, R. Valette, Y. Demay, D. Gourdin, R. Peres, Rheology of plastisol formulations for coating applications. *Polymer Engineering & Science*. 57(2017), 982-988.
2. G. Rybachuk, I. Kozlova, V. Mozzhukhin, V. Guzeev, PVC plastisols: Preparation, properties, and application. *Polymer Science Series C*. 49(2007), 6-12.
3. B. Eftekhari, M. Pishvaei, A Review on the Poly (Vinyl Chloride) Plastisol Coatings and Its Rheology. *Journal of Studies in Color World*. 10(2020), 13-28.
4. H.A. Barnes, The yield stress—a review or 'παντα ρει'—everything flows? *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 81(1999), 133-178.
5. C. Laine, P. Cassagnau, Prediction of zero shear viscosity of poly (vinyl chloride) plastisols. *Applied Rheology*. 16(2006), 136-144.
6. M. Rasteiro, E. Antunes, Correlating the rheology of PVC-based pastes with particle characteristics. *Particulate science and technology*. 23(2005), 361-375.
7. Y. Ji, G. Xu, Z. Yang, H. Luo, H. Tan, Study on viscosity and aging process of CaCO<sub>3</sub> filled poly (vinyl chloride) plastisols. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 24(2018), E53-E61.
8. I. Bonadies, M. Avella, R. Avolio, C. Carfagna, M.E. Errico, G. Gentile, Poly (vinyl chloride)/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites: Influence of surface treatments on the properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 122(2011), 3590-3598.
9. Y. Lin, C.-M. Chan, Calcium carbonate nanocomposites, in *Advances in polymer nanocomposites, Types and applications*, F. Gao, Editor. Woodhead Publishing, Oxford. 2012, 55-90.
10. A. Johansen, T. Schæfer, Effects of interactions between powder particle size and binder viscosity on agglomerate growth mechanisms in a high shear mixer. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 12(2001), 297-309.
11. M. Fasihi, R. Arabzadeh, M. Moghbeli, Effect of silica particles on adhesion strength of polyvinyl chloride coatings on metal substrates. *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*. 14(2017), 74-82.
12. ر قاسمی هجران دوست، م.ر. کلانی، د. زارعی، ارزیابی اثر پارامترهای مؤثر بر خواص رئولوژیکی و مکانیکی پوشش‌های خودروی پلاستیزول تقویت شده با نانوذرات سیلیکا با استفاده از روش ناگوجی. *نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته پوشش‌های نوین* ۱۳۹۷-۱۳۹۸، ۱۳۹-۱۴۰.
13. D. Wu, X. Wang, Y. Song, R. Jin, Nanocomposites of poly (vinyl chloride) and nanometric calcium carbonate particles: Effects of chlorinated polyethylene on mechanical properties, morphology, and rheology. *Journal of Applied Polymer Science*. 92(2004), 2714-2723.