

تثبیت ویسکوزیته نانوکامپوزیت پلاستیزل PVC در عایق زیر بدنه خودرو، بر پایه (E-PVC/Closite^{۳۰}B/ZnO) در انبارداری

ابوالفتح اکبرزاده^{۱*}، بهرام دبیر^۲

۱. دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یادگار امام(ره)، تهران، ایران

۲. دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران

چکیده

در این پروژه تثبیت ویسکوزیته نانوکامپوزیت پلاستیزل عایق زیر بدنه خودرو حاوی (۱٪)، ۳٪ و ۵٪ کلوزیت ۳۰B در حضور ZnO فرمولبندی و با نمونه شاهد مورد مقایسه و ارزیابی قرار گرفت. مهاجرت DOP به سطح آمیزه قبل از پخت در حین انبارداری نمونه‌ها از طریق انکوباسیون به مدت ۴۵ روز مورد آزمون قرار گرفت. بهترین شرایط با حداقل مهاجرت در نانوکامپوزیت حاوی ۵٪ نانو رس بدست آمد. هدف دیگر، بهبود مقاومت حرارتی نمونه‌ها حین انبارداری در شرایط کاملاً یکسان پخت، روی پتل فولادی ED شده در کوره ۲۰۰ °C به مدت یک ساعت گردید. حداقل تخریب پلیمری در نمونه حاوی ۵٪ نانو رس اتفاق افتاد. ویژگی‌های سطح در نمونه‌ها از طریق تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پس از ۶ ماه انبارداری و سپس پخت و نیز از طریق آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی فوق مقایسه آنها با کلوزیت خالص انجام شد.

تاریخ دریافت:

۹۵/۰۶/۲۳

تاریخ پذیرش:

۹۵/۱۱/۱۸

انکوباتور، الکتروپوشانش، نانوکامپوزیت، پلاستیزل PVC

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

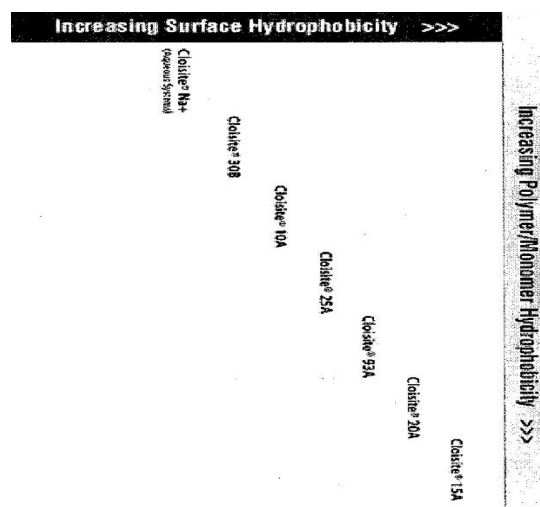
در سال های اخیر توجه زیادی به نانوکامپوزیت های پلیمر/نانورس معطوف شده است [۱]. زیرا اغلب ادعا میشود که حضور نانو رس باعث میشود بهبود قابل توجهی در خصوص نفوذپذیری گازهای مخرب محیطی بدلیل ساختار بلوری ورقه شکلی آنها مقاومت خوبی از خود نشان میدهند [۲-۴]. تحقیقات گسترده ای در ارتباط با پخش و توزیع یکنواخت لایه های انواع نانو رس های آلی اصلاح شده (انواع مختلف کلوزیت ها) از نظر قطبیت و سایر ویژگی های فردی در ماتریس های مختلف پلیمری استفاده و مورد ارزیابی قرار گرفته اند [۵-۷]. به منظور حفاظت زیر بدنه خودروها در صنعت اتومبیل در برابر پرتاب شن و نیز سایر عوامل مخرب محیطی از یک عایق پوششی پلاستیزول E-PVC به عنوان یک درزگیر و عایق صداگیر مهم و با ارزش به عنوان پلاستیزول عایق زیر بدنه خودرو و نیز پلاستیزول سیلر درزگیر استفاده شده است. برای این منظور در گذشته های نه چندان دور از قیر امولسیون استفاده می شد. امولسیون قیر مخلوط دو مایع قیر و آب است که در یکدیگر حل نمیشوند و یکی در دیگری به حالت پایدار شناور است. در این مخلوط گلوله های قیر با دانه بندی کوچکتر از یک تا ده میکرون بعنوان فاز معلق و ناپیوسته به کمک یک امولسیون ساز در آب بعنوان فاز پیوسته امولسیون بحالت شناور باقی میماند. اما کاربرد قیر در این حوزه به دلیل مشکلات جدی تر آن به شکل اصلاح نشده اش بتدریج منسوخ و استفاده از مواد پلاستیزول E-PVC در دو فرمولبندی متفاوت بصورت سیلر درزگیر بدنه و عایق صداگیر زیر بدنه متداول و جایگزین شده است [۵-۷]. ملاک گزینش نانو سازه از خانواده نانو رس های آلی اصلاح شده (OMMT) در قدم اول میتواند بر اساس قطبیت آنها و ماتریس پلیمر و در نتیجه سازگاری آنها با یکدیگر میباشد. جهت بهبود و ارتقاء هر چه بیشتر سازگاری نانو رس آلی و ماتریس های پلیمری و نیز سهولت تشکیل نانو کامپوزیت پلیمر از بهترین شکل آن (نانو کامپوزیت از نوع پر پر شده) به دلیل افزایش فاصله بسل (d_{001}) بین لایه ای و در نتیجه کاهش نیروی واندروالس بین لایه ای میتوان از عمل پیوند زنی (گرافتینگ) برخی از گروه های هیدروکسیل مستقر در لبه های نانو رس از طریق برخی عوامل کوپلاژ کننده (coupling agents) مانده وینیل تری کلوروسیلان استفاده کرد. که در آن درصدی از گروه های هیدروکسیل (O-H) در لبه لایه های نانو رس سیلانه شده و به پیوند سیلوکسان (Si-O-Si) تبدیل تا بدیت ترتیب از قطبیت کلوزیت کاسته شده و سازگاری آن با اغلب ماتریس های پلیمری افزایش یابد و با افزایش فاصله بسل (d_{001}) و کاهش جاذبه واندروالسی، امکان تشکیل نانو کامپوزیت پرپر شده بیشتر شود [۸].

پلاستیزل PVC سوسپانسیونی از ذرات رزین PVC در یک محیط مایع که اغلب نرم کننده ها مانند DOP است. از مهمترین ویژگی های پلاستیزل PVC میتوان به تثبیت محیط سوسپانسیونی در دمای اتاق و دیگری به ژلاسیون و سپس به فیوژن پلاستیزل در دمای بالاتر و در کوره اشاره کرد. که در آن محیط سوسپانسیونی مایع رزین PVC در یک محدوده دمایی معین جامد شده و خاصیت الاستومری پیدا میکند [۹]. هدف از انجام این پژوهش توسعه نانو کامپوزیت عایق زیر بدنه خودرو بر پایه پلاستیزول PVC (کلوزیت 30B/ZnO/E-PVC) به منظور توقف و یا کاهش میزان پدیده مهاجرت نرم کننده (DOP) و سایر مواد افزودنی با وزن مولکولی پائین به سطح آمیزه پلاستیزول و در نتیجه تثبیت ویسکوزیته و بهبود خواص رئولوژیکی در زمان انبارداری (aging) این کالای با ارزش و استراتژیک بوده تا بدین ترتیب از افزایش تینر و یا هر ماده رقیق کننده دیگر به جهت تنظیم مجدد ویسکوزیته کاربردی آمیزه پلاستیزول در حین استفاده در سالن تزئینات شرکت های خودرو ساز جدا خود داری شود. چرا که استفاده از هر نوع سیستم تینری و رقیق کننده میتواند بالانس فرمولاسیون عایق پوششی را مختل و خواص فیزیکی-مکانیکی کالا را در حین انبارداری و به ویژه در حین پخت در داخل کوره و نیز بعد از پخت و در حین سرویس دهی کالا مانند افت شدید چسبندگی عایق صداگیر بر روی سازه فولادی الکتروپیوژیشن شده، اسفنجی شدن پوشش در داخل کوره با تشکیل حباب های گاز در حین خروج مواد فرار از یک آمیزه ویسکوز و در نتیجه کاهش شدید مقاومت کششی عایق خودرو شود. جدول انواه نانورس های آلی و ویژگی های فیزیکی آنها در جدول ۱-۱ آمده است. چارت انواع کلوزیت ها بترتیب خاصیت آب گریزی و یا آب دوستی آنها در چارت ۱-۱ آمده است.

جدول ۱-۱) انواع نانو رس های آلی و ویژگی های آنها

Product	Organic Modifier	Anion	Modifier concentration (mg/100g)	d-spacing (nm)
Cloisite Na	None	Name		1.17
Cloisite 30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{N}^+-\text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Chloride	90	1.85
Cloisite 10A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HT} \end{array}$	Chloride	125	1.92
Cloisite 25A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{HT} \end{array}$	Methyl sulfate	95	1.86
Cloisite 93A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	HSO ₄ ⁻	90	2.36
Cloisite 20A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	Chloride	95	2.42
Cloisite 15A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	Chloride	125	3.15

چارت (۱-۱) نانو رس های آلی براساس ترتیب آب گریزی



(۲) تجربی (۱۲) مواد

جدول (۲-۱) اجزا سازنده نانو کامپوزیت پلاستیلول PVC در عایق صداگیرزیربندنه خودرو

Component	Function
DOP	Plasticizer
Ba-Cd stab.	Δ -stab.
Soya epoxy	Plasticizer + secondary Δ -stab.
Zinc oxide(active)	Cross-linker
MgO	HCl scavenger
TiO ₂	Pigment
E-PVC	Resin
CaCO ₃	Filler
Cravamid 115	Adhesion promoter
Bentone gel	Rheology modifier
Cloisite 30B	Nano-material

از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۱۴۵۵ LEO VP استفاده شد.

(۲۲) روش کار- تهیه پلاستیزل PVC (شاهد و نانو کامپوزیت ها) در عایق زیر بدنه خودرو

در این تهیه ابتدا نمونه شاهد به شرح زیر تهیه شد. در یک ظرف مناسب مطابق با فرمولبندی (در جدول ۲-۲) ابتدا مواد مایع مانند روغن DOP، پایدار کننده حرارتی Ba/Cd، روغن سویا اپوکسی، افزودنی خواص رئولوژیکی و مواد تینری افزوده شد. سپس در RPM مناسب رزین E-PVC به مخلوط اضافه شد. پس از پخش رزین در آمیزه، مواد جامد به کار رفته در فرمولبندی شاهد مانده رنگ دانه دی اکسید تیتانیوم روتیل، کربنات کلسیم در مش بندی های مختلف، اکسید منیزیم و نانو اکسید روی در RPM یاد شده اضافه گردیده تا دیسپرسیون کاملی از نمونه پلاستیزل تهیه شد. پس از افزایش cryamid-۱۱۵ و یا مشابه آن به عنوان ارتقاء چسبندگی عایق پوششی به سطح زیر آیند خود (پنل ED شده) ویسکوزیته کاربردی نمونه بر اساس درخاست خودرو ساز و خواص رئولوژیکی آن با ژل بنتون-۳۴ آماده شده از قبل (پودر بنتون + نفت بی بو + چند قطره متانول) بالانس و تنظیم گردید. در این مرحله نانو کامپوزیت های حاوی ۱٪، ۳٪ و ۵٪ نانو رس عینا مشابه با نمونه شاهد تهیه شده، با این تفاوت در نمونه های نانو کامپوزیتی، نانو سازه بکار رفته در فورمولبندی های جداگانه (به ترتیب جداول ۳-۲، ۴-۲ و ۵-۲) در حین تهیه ژل بنتون به آن افزوده شد.

در این پژوهش از رزین هموکوپلیمرهای ونیل کلرید با اوزان مولکولی ۵۵۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ با ثابت عددی ۶۵ تا ۱۰۰ (K-Value) از نوع E-PVC، نرم کننده فتالاتی دی اکتیل فتالات (DOP)، روغن سویا اپوکسی، بنتون-۳۴، اکسید روی اکتیو، اکسید منیزیم، کربنات های کلسیم با دانه بندی های متفاوت، از عامل دیسپرس کننده از اصلاح کننده، خواص رئولوژیکی و از عامل ارتقاء درهنده چسبندگی مانند کرای آمید ۱۱۵، IBERO-TEG ۶۰۲۶ یا silquest A ۱۱۳۰ و به عنوان عامل بهبود چسبندگی پلاستیزل PVC بر روی سازه فولادی ED شده استفاده شد. از کلوزیت ۳۰B به عنوان نانو سازه، از پایدار کننده حرارتی Ba-Cd و از دی اکسید تیتانیوم نوع روتیل بعنوان رنگدانه و از نفت سفید بی بو و متانل استفاده شد. از روغن سویا اپوکسی به عنوان نرم کننده ثانویه، بهبود و مقاومت حرارتی پلاستیزل و نیز به عنوان شبکه ساز استفاده شد. لیست مواد بکار رفته در این پژوهش در جدول ۲-۱ آمده است.

از همزن مکانیکی، مجهز به تیغه دیسپرسر در تهیه نمونه های پلاستیزل PVC در تهیه عایق زیر بدنه خودرو، از کوره الکتریکی (گرم خانه) جهت پخت آمیزه پلاستیزل، از اپلیکاتور مخصوص برای لایه نشانی نمونه ها بر روی پنل الکتروپوشانش شده (ED) از شرکت ایران خودرو، از دستگاه اشعه-X تحت زاویه ۲ تا در محدوده ۰ تا ۱۰ درجه Siemens D۵۰۰۰ در تایید نانو کامپوزیت های تشکیل شده به ویژه نانو کامپوزیت پرپر شده، از انکوباتور برای تعیین زمان انبارداری، برای بررسی ریخت شناسی

جدول ۲-۲) فرمولاسیون نمونه شاهد پلاستیزل PVC

Component	Pbw(g)	% By wt	PPHR
DOP	108.75	19.19	87
Ba-Cd stab	5	0.88	4
Soya epoxy	10	1.76	8
Zink oxide(active)	5	0.88	4
MgO	5	0.88	4
TiO2	5	0.88	4
E-PVC (2)	125	22	100
CaCO ₃ (mesh2500&3500)	250	44.1	200
Crayamid 115	8.75	1.5	7
Benton-gel	14.27	7.93	11,41

جدول ۳-۲) فرمولاسیون عایق نانو کامپوزیتی (کلوزیت ۳۰B/PVC/ZnO) با ۱ درصد نانو رس

Component	Pbw(g)	By wt %	PPHR
DOP	108.75	20.65	87
Ba-Cd stab	5	0.94	4
Soya epoxy	10	1.89	8
Zink oxide(active)	5	0.94	4
MgO	5	0.94	4
TiO2	5	0.94	4
E-PVC (1)	125	23.74	100
CaCO ₃ (mesh2500&3500)	250	46.48	200
Crayamid 115	8.75	1.60	7
Bentone gel	14.27	2.71	۴۰
Cloisite-30B	5.42	1.00	4.33

تا در تنظیم ویسکوزیته کاربردی و بالانس خواص رئولوژیکی نانو کامپوزیت ها استفاده شود.

بحث و بررسی

۱-۳) تعیین زمان ماندگاری نمونه ها در حین انبارداری

در این آزمون نمونه ها در ظرف های مناسب و یکسان و در مقادیر مساوی در دستگاه انکوباتور در دمای ثابت (۴۵ درجه سانتی گراد) به مدت ۴۵ روز نگه داری میشود. سپس مهاجرت

جدول ۴-۲) فرمولاسیون عایق نانو کامپوزیتی (کلوزیت ۳۰B/PVC/ZnO) با ۳ درصد نانو رس (فرمولاسیون بهینه)

Component	Pbw(g)	% By wt	PPHR
DOP	108.75	19.89	87
Ba-Cd stab	5	0.91	4
Soya epoxy	10	1.82	8
Zink oxide(active)	5	0.91	4
MgO	5	0.91	4
TiO2	5	0.91	4
E-PVC (2)	125	22.87	100
CaCO ₃ ((mesh2500&3500)	250	45.74	200
Crayamid 115	8.75	1.6	7
Bentone gel	14.27	3.65	16
Cloisite-30B	11.72	3	12.5

جدول ۵-۲) فرمولاسیون عایق نانو کامپوزیتی (کلوزیت ۳۰B/PVC/ZnO) با ۵ درصد نانو رس (فرمولاسیون بهینه) جهت آنالیزها

Component	Pbw(g)	% By wt	PPHR
DOP	108.75	17.54	87
Ba-Cd stab	5	0.89	4
Soya epoxy	10	1.79	8
Zink oxide(active)	5	0.9	4
MgO	5	0.9	4
TiO2	5	0.9	4
E-PVC	125	22.46	100
CaCO ₃ (mesh2500&3500)	250	41.92	200
Crayamid 115	8.75	1.5	7
Bentone gel	14.27	5.39	24
Cloisite-30B	۲۸,۲۵	5	20

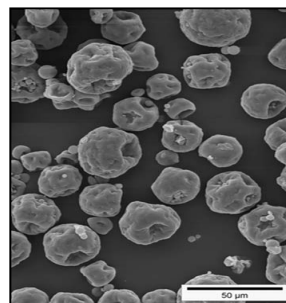
نرم کننده به سطح نمونه های نانو کامپوزیت از نظر دو فاز شدن با نمونه شاهد مورد مقایسه و ارزیابی قرار گرفتند. که نتایج بدست آمده در بخش بحث و نتیجه گیری آمده است. تصاویر SEM نمونه رزین E-PVC، (شکل ۱-۳) SEM پلاستیزل PVC نمونه شاهد و پخت بلافاصله آن پس

به شدت کاهش پیدا کرده به طوری که زردگرایی کمتری به خود گرفته است. این امر حکایت از برهمکنش بین زنجیرهای پلیمری و نانو اکسید روی را دارد که مانع پدیده دهیدروکلرنیاسیون در زنجیرهای پلیمری شده و تشکیل ساختارهای پلی آن مزدوج را با آزاد شدن HCl به حداقل رسانده است. با حضور نانورس و تشکیل نانو کامپوزیت ها با افزایش درصد نانو رس میزان تخریب پذیری زنجیرهای پلیمری در کوره کمتر و کمتر شده و بالاخره در نانو کامپوزیت حاوی ۰.۵٪ نانو رس میزان تجزیه پلیمری به حداقل خود رسیده بطوری که زردگرایی پلیمر در نمونه اصلا مشاهده نشد. چنین مشاهده ای استراتژی تشکیل نانو کامپوزیت پرپر شده را در تصویر SEM نمونه با ۰.۵٪ نانو رس در شکل ۳-۴ و نیز منحنی d در طیف XRD برای نانو کامپوزیت پرپر شده در شکل ۳-۸ مطابقت داشته و اثر سیترجتیکی نانو رس، نانو اکسید روی E-PVC را توجیه میکند، که در آن از آزاد شدن HCl در طول زنجیرهای PVC و در نتیجه تشکیل ساختارهای پلی ان (Polyenes) مزدوج تقریباً بطور کامل جلوگیری شده است.

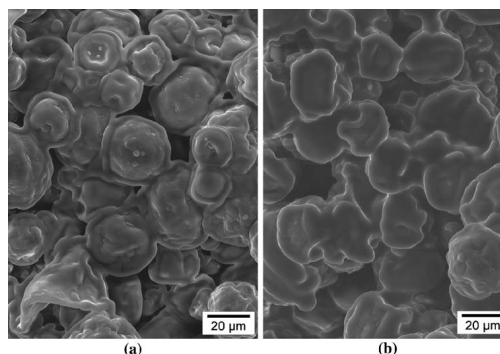
۳-۲- ارتباط ریز ساختار کلوزیت B ۳۰ با خواص نانو کامپوزیت عایق صداگیر زیر بدنه

همانطوریکه در بخش تجربی نیز اشاره شد از سه ترکیب درصد کلوزیت B ۳۰ (۱٪ وزنی، ۳٪ وزنی، ۵٪ وزنی) بر پایه رزین جامد (E-PVC) استفاده شد که از بین آنها ۰.۵٪ وزنی کلوزیت B ۳۰ بطور چشم گیر و تعجب آور مانع پدیده مهاجرت نرم کننده DOP و نیز سایر مواد مایعی شکل با ورن مولکولی پائین به سطح آمیزه شد. این امر سبب تثبیت وسکوزیته آمیزه پلاستی زل در نانو کامپوزیت (کلوزیت B ۳۰ / PVC / ZnO) به ویژه با ۰.۵٪ وزنی در زمان انبارداری شد. به همین دلیل ویسکوزیته کاربردی پس از انبارداری و در حین پاشش عایق زیر بدنه با حفظ خاصیت ژئولوژیکی بدون تغییر ماند. ثابت ماندن ویسکوزیته کاربردی که از چالش های مهم و جدی در این بخش از صنعت خودرو سازی میباشد در حین انبارداری را میتوان به نانو کامپوزیت تشکیل شده از نوع پرپر شده (Exfoliated) و نیز از نوع میان لایه ای (Intercalated) نسبت داد. این ادعا از طریق تصویر SEM (شکل ۳-۴) و الگوهای پراش اشعه X (شکل ۳-۸) تأیید میگردد. لایه های نانو رس توزیع شده در ماتریس پلیمری حداقل خواص عبوری پذیری نرم کننده در پدیده مهاجرت DOP در نانو

از تولید و تصویر SEM نمونه شاهد پلاستیزل PVC و پخت آن پس از ۶ ماه زمان انبارداری و مهاجرت بخشی از روغن DOP به سطح آمیزه و تغییر ویسکوزیته کاربردی (شکل ۳-۵) در شکل ۳-۲ (به ترتیب a و b) نشان داده شده اند.



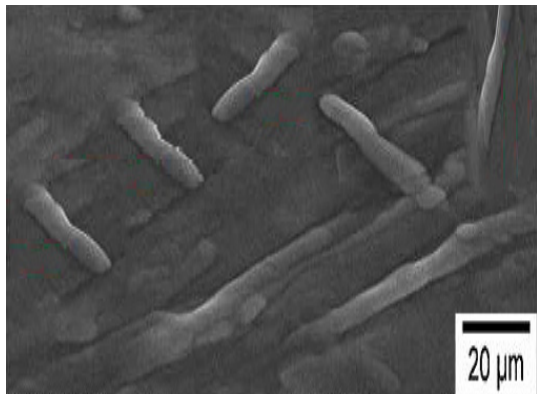
شکل ۳-۱) تصویر SEM رزین E-PVC استفاده شده در پلاستیزل PVC



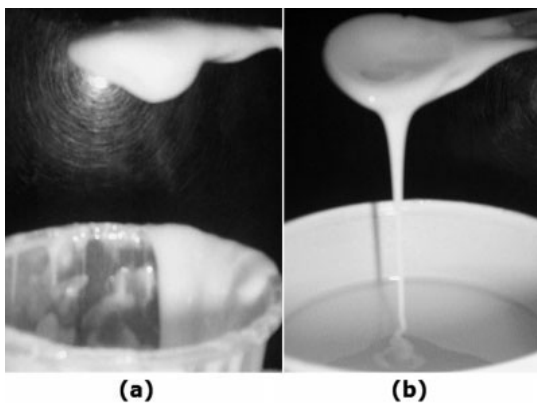
شکل ۳-۲) (a) تصویر SEM نمونه پلاستیزل PVC شاهد و پخت بلافاصله آن در روز تولید (b) تصویر SEM نمونه پلاستیزل PVC و پخت آن پس از ۶ ماه انبارداری

همان طوری که در بخش تجربی بند ۲-۲ نیز ذکر شد بر روی پنل فولادی ED شده در شرایط دمایی و زمان یکسان (۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت) پخت شد. شکل ۳-۳ نمونه های مختلف پلاستیزل PVC اعم از شاهد و نانو مامپوزیت ها نشان میدهد. در پنل فوق نمونه های پلاستیزل به ترتیب از بالا به پایین نمونه شاهد (بدون نانو رس و بدون نانو اکسید روی)، نمونه شاهد (با نانو اکسید روی)، نمونه نانو کامپوزیت با ۰.۱٪ نانو رس، نمونه نانو کامپوزیت با ۰.۳٪ نانو رس، و نمونه نانو کامپوزیت با ۰.۵٪ نانو رس (نمونه نانو کامپوزیت بهینه) را پس از پخت در کوره نشان میدهد. شاهد بدون نانو رس و نانو اکسید روی در کوره کاملاً برشته شده و رنگ قهوه ای سوخته به خود گرفته است. این امر حکایت از تخریب بخش اعظمی از زنجیرهای پلیمری (PVC) را دارد. با حضور نانو اکسید روی در نمونه شاهد میزان برشتگی

نانو رس پس از ۶ ماه انبارداری و قبل از پخت (شکل ۳-۵-ب) را نشان میدهد. همانطوری که در تصویر SEM نانو کامپوزیت پلاستیزل PVC با ۰.۵٪ نانو رس در شکل ۳-۴ آمده است. جدا شدن لایه های نانو رس از حالت توده ای آن و پخش نا منظم لایه ها در ماتریس PVC با استراتژی تشکیل نانو کامپوزیت پرپر شده کاملاً مطابقت دارد.



شکل ۳-۴- تصویر SEM نانو کامپوزیت پر پر شده (کلوزیت - ZnO/E) SEM (شکل ۳-۵-ب) نانو رس پس از ۶ ماه انبارداری و قبل از پخت در کوره

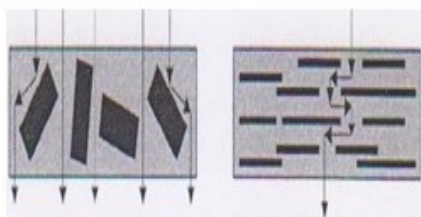


شکل ۳-۵ (a) افزایش ویسکوزیته کاربردی پلاستیزل در نمونه شاهد پس از ۶ ماه انبارداری و تغییر خواص رئولوژیکی آن
(b) تثبیت ویسکوزیته و حفظ خواص رئولوژیکی در نانو کامپوزیت پلاستیزل PVC پس از ۶ ماه انبارداری

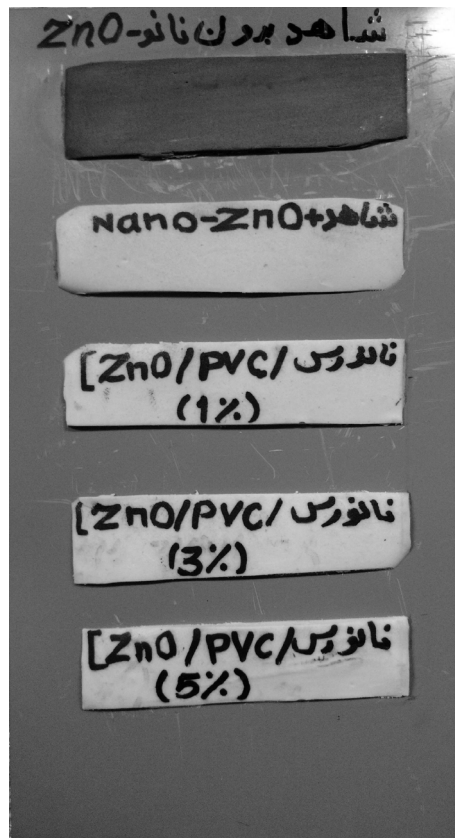
مسیر پرپیچ و خم نانو کامپوزیت

مسیر گویته در کامپوزیت معمولی نانو رس

پرپر شده در نانو رس



شکل ۳-۶ مقایسه خواص عبورپذیری گازها و روغن DOP در نانو کامپوزیتها با کامپوزیتهای معمولی



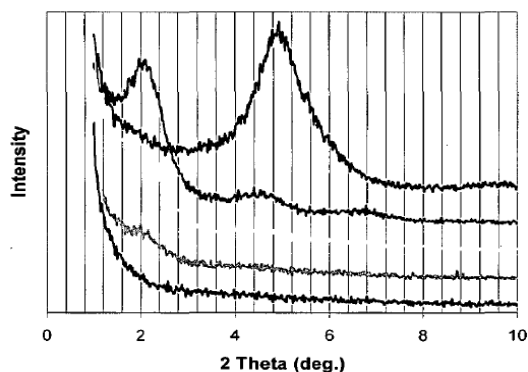
شکل ۳-۳ مقایسه مقاومت حرارتی نمونه های پلاستیزل و میزان تخریب پلیمری PVC

کامپوزیت را دارد. این امر از طریق الگوی نشان داده شده در شکل ۳-۶ برای نانو کامپوزیت پرپر شده و کامپوزیت معمولی در نمونه شاهد تایید میشود. بدین ترتیب با ثابت ماندن ویسکوزیته کاربردی پلاستی زل عایق صداگیر لازم نمیشود جهت تنظیم ویسکوزیته کاربردی آن از یک سیستم تینری سازگار با آمیزه استفاده کرد. مسلماً افزایش هر نوع سیستم تینری سازگار با آمیزه میتواند نه تنها خواص فیزیکو-مکانیکی آنرا تحت اشعاع قرار دهد. بلکه ویسکوزیته کاربردی پلاستی زل PVC را نیز بهم میزند. نانو کامپوزیت حاصل همچنین میتواند خواص عبور پذیری گازهای مخرب محیطی را در پوشش نانو کامپوزیت پخت شده را با ایجاد یک مسیر با پیچ و خم زیاد در مقایسه با کامپوزیت متداول را کاهش داده و بدین ترتیب ماندگاری پوشش عایق زیر بدنه خودرو در برابر این قبیل مخرب های محیطی به حداقل خود کاهش میدهد. افزایش خود به خودیه ویسکوزیته کاربردی پلاستیزل در نمونه شاهد در زمان انبارداری (شکل ۳-۵-ا) و تثبیت ویسکوزیته کاربردی در نمونه نانو کامپوزیت حاوی ۰.۵٪



شکل ۳-۷) تصویر SEM و توزیع ذرات ZnO در بزرگ نمایی *۱۰۰۰۰۰

بسل (d_{001}) مربوط به کلوزیت خالص قله جذب در زاویه دو تا برابر $4/764$ درجه (منحنی a در شکل ۳-۸) مشاهده میشود [۱۱ و ۱۰]. نمودارهای به ترتیب b, c, d (حاوی ۱٪، ۳٪ و ۵٪) حاصل از XRD بر روی نمونه های نانو کامپوزیت در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. در نانو کامپوزیت-۱٪ نانو رس قله جذب پس از جا به جایی جذب پهنی (منحنی b در شکل ۳-۸) در زاویه ۲ تا برابر $2/184$ درجه مشاهده شد، از مقایسه دو عدد $4/764$ درجه (کلوزیت خالص) $2/184$ (نانو کامپوزیت) زاویه دو تا میتوان نتیجه گرفت فاصله بین لایه ای با تشکیل شدن نانو کامپوزیت بین لایه ای یعنی با نفوذ زنجیر PVC داخل گالری افزایش یافته است. در منحنی c با افزایش نانو سازه به ۳٪، شدت جذب با همان زاویه دو تا حکایت از افزایش بین لایه ای دارد. در منحنی d (شکل ۳-۸) با حذف و ناپدید شدن قله جذب یعنی با تشکیل شدن نانو کامپوزیت حاوی ۵٪ نانو رس خبر از تشکیل نانو کامپوزیت پرپر شده میدهد، که در آن لایه های نانو رس بطور نامنظم در ماتریس PVC پخش و توزیع یافته اند. این ادعا از طریق SEM نانو کامپوزیت حاوی ۵٪ نانو رس در شکل ۳-۴ تایید میشود.



شکل ۳-۸) مقایسه الگوهای پراش اشعه X (a) کلوزیت ۳۰B خالص، (b) نانو کامپوزیت حاوی ۱٪، (c) نانو کامپوزیت حاوی ۳٪ و (d) نانو کامپوزیت حاوی ۵٪ نانو رس

۳-۳-ارتباط نانو ساختار اکسید روی فعال با خواص

عایق زیر بدنه

حضور نانو سازه اکسید روی فعال به عنوان یک افزودنی مهم در آمیزه های پلاستی زل در نمونه های نانو کامپوزیت و نمونه شاهد بعنوان جاذب اشعه ماورای بنفش، شبکه کننده و نیز تله برای گاز HCl آزاد شده از زنجیرهای پلیمری در داخل کوره می تواند نقش تعیین کننده در بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی داشته باشد. نمونه های نانو کامپوزیت ۱٪، ۳٪ و ۵٪ در آمیزه پلاستی زل عایق زیر بدنه خودرو با نمونه شاهد بر روی پانل فولادی ED شده (شکل ۳-۳) پس از پخت با نمونه شاهد (بدونه نانو سازه های کلوزیت ۳۰B و اکسید روی) مورد مقایسه و ارزیابی قرار گرفته است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی نانو اکسید روی در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. حضور نانو سازه اکسید روی فعال در فرمولبندی نانو کامپوزیت های عایق صداگیر و سازگاری آن با سایر اجزاء بطور چشم گیری در بهبود چسبندگی عایق پوششی بر سطح زیر آیند فولادی ED شده و نیز افزایش قابل توجه مقاومت حرارتی پلیمر در کوره به همراه داشت که آن را در خاصیت شبکه کننده کنندگی نانو اکسید روی جست و جو کرد.

۳-۳) آنالیز پراکنش اشعه ایکس نانو کامپوزیت (E-PVC / ZnO / کلوزیت ۳۰B) بهینه حاوی ۵٪ کلوزیت

مهمترین و کلیدی ترین پارامتر مؤثر در رفتار رئولوژیکی و خواص فیزیکی و مکانیکی نانو کامپوزیت های پلیمری مقدار و میزان پراکنش نانو ذرات در ماتریس پلیمری میباشد. لذا برای بررسی این درجه پراکنش به آنالیزهایی مانند پراکنش اشعه ایکس پرداخته و از آنجا که ساختار نانو ذرات متفاوت از هم میباشد، لذا پراکنش اشعه با زاویه متفاوت انجام میشود، پس پیک ها متفاوت خواهد بود. اولین نکته مورد توجه در نمودار پراش اشعه ایکس در شکل ۳-۸ نانو کامپوزیت (کلوزیت E^{۳۰B}/PVC/ZNO) به گستردگی کانال از ۸۵/۱ به ۲۱/۴ مستقل از غلظت نانو رس کلوزیت ۳۰B است اما در مقابل تحقیقات قبلی نشان داده که فاصله بین لایه در نانو رس به غلظت نانو رس بستگی دارد. ثانیاً شدت پیک با کاهش غلظت کاهش پیدا می کند که احتمالاً حاکی از بروز تورق (پرپر شدگی لایه های رس) است. برخی از محققین ادعا کردند که ساختار تورقی تر با کاهش بارگذاری کلوزیت ها به دست می آید که نشان دهنده شدت پیک خاک رس است. اما تأکید غلظت است. گستردگی پیک ها نشانگر غیر یکنواختی فاصله در کانال اصلی است. نتایج XRD در بررسی فاصله

- [4] Madaleno L, Schjrdt-Thomsen J, Cruz Pinto J. Morphology, thermal and mechanical properties of PVC/MMT nanocomposites prepared by solution blending and solution blending ? meltcompounding. *Compos Sci Technol*. 2010;70:804–14
- [5] Sterky K, Hjertberg T, Jacobsen H. Effect of montmorillonite treatment on the thermal stability of poly(vinyl chloride) nanocomposites. *Polym Degrad Stab*. 2009;94:1564–70
- [6] Peprnicek T, Duchet J, Kovarova L, Malac J, Gerard JF, Simonik J. Poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behavior. *Polym Degrad Stab*. 2006;91:1855–60.
- [7] Kiersnowski A, Trelin'ska-Wlaz'lak M, Gazin'ska M, Piglowski J. X-ray scattering and calorimetric studies of organoclays obtained by ion-exchange. *Polimery*. 2011;56(9):671–5
- [8] Mansoori Y. Arghia s.v. et al Free radical grafting of polyacry- montmorillonite, *European Polymer Journal* 46 (2010) 1844-1853
- [9] Hassane B., Carole I. et al ., Rheology and gellation kinetics of PVC plastisols., *Rheol. Acta*. (2007) 46: 825-838.
- [10] Yeh.J.M, Huang.H.Y, et al Siloxane- modified epoxy resin- clay nanocomposite coating dispersion approach, *Surf. Coat. Technol*, 200(2006), 2753-2763
- [11] Bagherzadeh, M.R; Mahdavi, F., Preparation of epoxy-clay nanocomposite and investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating. *Pro. Org. Coat*. 60(2007), 117-120

۴ نتیجه گیری

نانو کامپوزیت های ۳ جزئی (E-PVC/Closite^{۳۰}B/ ZnO) در فرمولبندی عایق صداگیر زیر بدنه خودرو حاوی ۱٪، ۳٪ و ۵٪ نانو رس در حضور نانو اکسید روی با دوز ثابت در کلیه نمونه ها تهیه شدند. سپس تاثیر نانو سازه بر چگونگی ریخت شناسی و نیز رفتار رئولوژیکی به ویژه ویسکوزیته کاربردی آمیزه قبل از پخت مورد مقایسه و ارزیابی قرار گرفت. خاصیت رئولوژیکی ۵٪ نانو رس رابطه مستقیم با نتایج حاصل از آنالیز XRD و SEM دارد. مقایسه ویسکوزیته کاربردی نمونه شاهد و نانو کامپوزیت با ۵٪ نانو رس پس از ۶ ماه انبارداری (شکل ۳-۵) با نتایج حاصل از انکوباسیون این دو نمونه مطابقت دارد. در بررسی خاصیت رئولوژیکی و ویسکوزیته کاربردی پس از ۶ ماه انبارداری و مقایسه آن با نمونه شاهد و سازگاری PVC با لوزیت ۳۰B از نظر قطبیت و خواص سینرجتیکی نانو اکسید روی با آمیزه پلاستیزل بهبود در خواص فیزیکی قبل از پخت، در حین انبارداری و نیز بهبود مقاومت حرارتی آمیزه و بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی عایق پوششی در حین سرویس دهی قابل توجهی می باشد. انکوباسیون نمونه ها به مدت ۴۵ روز و نتایج حاصل از آن پدیده مهاجرت روغن DOP به سطح آمیزه و عدم مهاجرت روغن در نمونه نانو کامپوزیت حاوی ۵٪ نانو رس شکل ۳-۵ مطابقت دارد.

۵ مراجع

- [1] Joanna pagacz; Krzysztof pie chowski, Dsc with stochastic at glass transition of PVC/MMT nano composites; *J.Them. Anal. Calorim*(2013) 111:1571-1575 Zheng X, Gilbert M. An investigation into the thermal stability of PVC/montmorillonite composites. *J Vinyl Addit Technol*. 2011;17:77–84.
- [2] Dimitry OIH, Sayed WM, Mazroua AM, Saad ALG. Poly(vinylchloride)/nanoclay nanocomposites—electrical and mechanical properties. *Polimery*. 2009;54(1):8–14.
- [3] Rodolfo A Jr, Innocentini Mei LH. Poly(vinyl chloride)/metallicoxides/organically modified montmorillonite 100nm nanocomposites: fire and smoke behavior. *J Appl Polym Sci*. 2010;116:946–58.