

ارزیابی اثر پارامترهای موثر بر خواص رئولوژیکی و مکانیکی پوشش‌های خودرویی پلاستیزول

تقویت شده با نانو ذرات سیلیکا با استفاده از روش تاگوچی

رضا قاسمی هجران دوست^۱، محمدرضا کلائی^{۲*} و داود زارعی^۳

۱ کارشناس ارشد، گروه مهندسی پلیمر، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲ دانشیار، گروه مهندسی پلیمر، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳ استادیار، گروه مهندسی پلیمر، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران



پلاستیزول‌ها، ترکیباتی شامل رزین پلی وینیل کلراید، نرم کننده‌ها و تقویت کننده به صورت سوسپانسیون مایع می‌باشند که در اثر حرارت تبدیل به مواد منعطف با کاربردهای متنوع، نظیر پوشش‌های خودرویی تحت عنوان سیلر می‌گردند. خواص رئولوژیکی و مکانیکی این ترکیبات بستگی به نوع تقویت کننده دارد. تقویت کننده‌هایی نظیر نانو سیلیکا جهت بهبود خواص مختلف این ترکیبات به کار گرفته شده‌اند. در این تحقیق، با استفاده از روش تاگوچی و مدل بهینه به دست آمده از طراحی آزمایش، اثر نوع پی وی سی (PVC)، مش کربنات کلسیم، نوع نرم کننده و اندازه ذرات سیلیکا بر خواص مکانیکی و رئولوژیکی این ترکیبات نظیر گرانروی، استحکام، سختی و مورفولوژی بررسی شد. در بخش ارزیابی اندازه ذرات از میکروسکوپ روبشی استفاده شد و نتایج مورد بحث و تحلیل قرار گرفت. بر اساس تحلیل‌های واریانس و نتایج کسب شده مشخص شد که برای حصول شرایط بهینه و بیشترین مقدار استحکام برای پوشش‌های پلاستیزول نهایی می‌بایستی از رزین PVC با مقدار K برابر با ۷۰، کربنات کلسیم با مش ۱۰۰۰، نرم کننده نوع DBP و نانو ذرات سیلیکا با اندازه ۲۰۰ حدود نانومتر استفاده شود.

تاریخ دریافت:

۹۷/۱۱/۱۵

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۱/۲۹

استحکام کششی، تاگوچی، کربنات کلسیم، رئولوژی، پی وی سی،

پوشش پلاستیزول

واژگان کلیدی

۱- مقدمه

پلاستیزول ها، خمیر حاوی رزین پلی وینیل کلراید (PVC) به صورت سوسپانسیون های مایع یا شبه مایع هستند که از اجزای اصلی مانند پلیمر PVC (به دست آمده از طریق فرآیند امولسیون یا میکروسوسپانسیون) و نرم کننده ها تشکیل می شوند [۱]. افزودنی های مختلف نیز معمولا در ساختار پلاستیزول حضور دارند و حضور آنها برای فرآیند نمودن و خواص نهایی مفید خواهد بود. از نظر فرآیندی یکی از خواص بسیار مهم پلاستیزول ها، خواص رئولوژیکی آنها می باشد. این مواد بایستی خواص رئولوژی خود را حین فرایند و کاربرد حفظ کنند و نبایستی با گذشت زمان تغییر قابل توجهی در این خواص ایجاد گردد. ازمنظر سیالیت، این مواد رفتار غیر نیوتنی از خود نشان می دهند. تولید یک پلاستیزول از PVC عملا شامل همگن کردن اجزای سازنده مختلف با استفاده از مخلوط کن ها و متعاقبا هوازداپی از مخلوط است.

ژانگ اثر حضور نانو ذرات کربنات کلسیم در بهبود خواص رئولوژیکی سوسپانسیون پی وی سی مورد بررسی قرار داد [۲]. در تحقیقات دیگر، همچنین اثر توزیع اندازه ذرات رزین و خواص ویسکوالاستیک بر خواص رئولوژیکی پلاستیزول پی وی سی مورد بررسی قرار گرفت و این نتیجه حاصل شد که رفتار این مواد در نرخ برش های کم به زیاد از تیکسو تروپ به سودوپلاستیک و نهایتا به دیلاتانت تغییر می نماید و اندازه ذرات در ایجاد تجمعات و تغییر رفتار اهمیت دارد [۳ و ۴]. علاوه کالینز و همکاران نقش نرم کننده ها و افزودنی ها و رنگدانه و پرکننده ها بر روی خواص رئولوژیکی این مواد را به تفصیل مورد بحث و بررسی قرار داده اند [۵]. اثر هم جوشی رزین بر خواص این مواد توسط گارسیا و همکاران مورد بررسی قرار گرفته و اثر اندازه ذرات و توزیع آن برمدول نهایی این موارد به تفصیل مورد بحث و بررسی قرار گرفته است [۶]. ارزیابی اثر حضور نرم کننده های متفاوت و غیر متعارف نظیر ترکیبات بر پایه روغن کرچک و فسفونیوم بر خواص ترکیبات پلاستیسول توسط مارسینرو مورد تحقیق قرار گرفته و ثابت شده است که حضور این ترکیبات موجب افزایش مقاومت حرارتی و کاهش افت وزنی در دمای بالا می گردد [۷]. همچنین اثر حضور پایدار کننده های اپوکسی بر پایه تانین بر خواص رئولوژیکی این ترکیبات در تحقیق صورت گرفته توسط شنوا و همکاران مورد بررسی قرار گرفته و نتایج با اثر حضور پایدار کننده های تجاری بر پایه نمک های فلزی مقایسه شده است [۸].

با توسعه علوم نانو، استفاده از پلاستیزول های حاوی پرکننده های نانو مقیاس در کاربردهای پوشش اهمیت بیشتری داشته و پارامترهای موثر بر آن نظیر نوع پرکننده و اندازه ذرات، ترکیب ساختاری رزین، حضور نانو سیلیکا و لیگنین و همچنین اثر حضور نانو فیلرها بر روی خواص نوری محصولات در طیف های مختلف و طول موج های متنوع مورد بررسی قرار گرفته است [۹-۱۱]. در این تحقیق اثر حضور نوع پی وی سی، اندازه ذرات نانو سیلیکا، نوع نرم کننده و گرید رزین

و اندازه ذرات فیلر کربنات کلسیم، بر خواص مکانیکی و رئولوژیکی ترکیبات پوشش پلاستیزول با استفاده از روش تاگوچی و تحلیل آماری بر اساس واریانس، مورد بحث و بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه فرمولاسیون با استفاده از این روش استخراج شده است.

۱- بخش تجربی

۱-۲- مواد

در این تحقیق، از چند نوع رزین PVC گرید امولسیون با مقادیر K مختلف (شامل ۶۳، ۶۴ و ۷۰) محصول پتروشیمی اروند استفاده شد. دانسیته توده ای رزین های PVC استفاده شده در این تحقیق در محدوده ۵۴۰ تا ۶۱۰ گرم بر لیتر بود. از نظر اندازه دانه، بیش از ۹۵ درصد ذرات در اندازه بزرگتر از ۶۳ میکرون بودند و کمتر از ۱ درصد از ذرات در حدود ۲۵۰ میکرون بودند. میزان تخلخل ذرات PVC در حدود ۱۵ تا ۲۲ درصد بود. عدد گرانیوی رزین های بکار رفته در حدود ۹۰ تا ۱۱۷ میلی لیتر بر گرم بود. سه نوع نرم کننده با گرید تجاری محصول شرکت بسیار شامل دی بوتیل فتالات (DBP) (خلوص ۹۹٪، با دانسیته ۱/۰۳ گرم بر سانتیمتر مکعب و گرانیوی ۳۰ الی ۳۵ سانتی پویز)، دی ایزونونیل فتالات (DINP) (خلوص ۹۹٪، با دانسیته ۱ گرم بر سانتیمتر مکعب و گرانیوی ۳۰ الی ۳۵ سانتی پویز)، و دی ایزو دیسیل فتالات (DIDP) (خلوص ۹۹٪، با دانسیته ۱ گرم بر سانتیمتر مکعب و گرانیوی ۳۰ الی ۳۵ سانتی پویز) مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین کربنات کلسیم که به عنوان فیلر در ساختار پلاستیزول به کار گرفته شد شامل سه مش مختلف (۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۵۰۰) بود که از شرکت امیا پارس (ایران) تهیه شد و نانو ذرات سیلیکا در سه اندازه مختلف (۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۸۰ نانومتر) محصول کمپانی Evonik (آلمان) مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- طراحی آزمایشات

جهت انجام طراحی آزمایشات و دستیابی به درصد های بهینه در فرمولاسیون پوشش های پلاستیزول های ساخته شده، از روش تاگوچی استفاده شد. این روش بر اساس آرایه های اورتوگونال به محاسبات آماری می پردازد. به طور کلی از روش های طراحی آزمایشات زمانی در تحقیقات استفاده می گردد که تعداد آزمایشات در حالت کلی زیاد بوده و مستلزم صرف زمان، مواد و آزمایشات طولانی و پرهزینه بوده و با این روش ها بتوان تعداد آن ها را به حداقل رساند. در تحقیق حاضر، با توجه به مرور مقالات مرتبط در زمینه تولید پلاستیزول ها، با هدف بهبود خواص رئولوژیکی و مکانیکی، نانوکامپوزیت های حاوی نانو ذرات سیلیکا فرموله شد و اثر چهار عامل، نوع رزین PVC (مقدار K رزین)، نوع نرم کننده، اندازه ذرات فیلر کربنات کلسیم و اندازه نانو ذرات سیلیکا، هر یک در سه سطح، طبق جدول ۱، در نظر گرفته شد. باتوجه به آرایه متعامد انتخاب شده، آزمون ها مطابق با چیدمان انجام و نتایج جمع آوری شد. برای تحلیل

تا نانو ذرات سیلیکا در درون نرم کننده پخش شوند. سپس فیبر کربنات کلسیم به محفظه اختلاط اضافه شد و همزدن ادامه یافت و در نهایت میزان مشخصی از رزین PVC بر اساس فرمول به سیستم اضافه شد و با دور حدود ۴۰۰ با سایر اجزا مخلوط شد. زمانیکه محصول یکنواختی شامل تمامی اجزا بدست آمد نمونه برای زدایش حباب ها وارد آون خلاء شد. بخشی از نمونه های خام جهت انجام آزمون کشش به کار گرفته شد و از بخش دیگر، به کمک فیلم کش، فیلم های با ضخامت ۲ میلی متر از نمونه ها تهیه شد و فیلم های پوشش در یک آون در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه تحت عملیات پخت قرار گرفتند. بعد از پخت، فیلم ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شدند. برای تمام آزمون ها و حصول نتایج قابل اطمینان، آزمون ها ۳ بار تکرار گردیدند و متوسط نتایج ارایه گردیده است.

۲-۴- آزمون های مشخصه یابی

آزمون کشش فیلم های ساخته شده در دمای محیط بر اساس استاندارد داخلی کمپانی پژو- سیتروئن به شماره PSAD 441545 توسط دستگاه کشش یونیورسال ساخت کمپانی Gotech صورت

نتایج به دست آمده از نرم افزار Qualitek-4 استفاده شد.

با توجه به آرایه متعامد انتخاب شده، آزمون ها مطابق با چیدمان آرایه انجام شده و نتایج جمع آوری شد. باتوجه به متغیرها و سطوح انتخاب شده، آرایه متعامد L9 برای طراحی این آزمون طبق جدول ۲ انتخاب شد. این آرایه نشان می دهد که بایستی تعداد ۹ آزمون، مطابق با سطوح مشخص شده در جدول ۲ 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 می داد تا رفتار غیرخطی در اثرگذاری یک عامل بروی پاسخ به خوبی تعیین و ارزیابی شود.

۲-۳- نحوه ساخت نمونه ها

فرمولاسیون مورد استفاده در این تحقیق شامل ۳۰ درصد رزین پی وی سی، ۳۸ درصد کربنات کلسیم، ۳۱/۵ درصد نرم کننده و ۰.۵% نانو سیلیکا در نظر گرفته شد و برای تهیه نمونه ها مطابق جدول ۲، روند یکسانی برای تهیه تمام نمونه ها به کار گرفته شد. ابتدا بر اساس فرمولاسیون، میزان مشخصی از نانو ذرات سیلیکا مطابق جدول ۲ به نرم کننده اضافه شد و برای مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۱۴۰۰ دور بر دقیقه تحت فرآیند اختلاط قرار گرفت

جدول ۱: متغیرها و سطوح آنها در طراحی آزمون نمونه های ساخته شده پلاستیزول

ردیف	متغیر	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
۱	نوع پی وی سی (مقدار K)	۶۳	۶۴	۷۰
۲	اندازه ذرات کربنات کلسیم	۱۰۰۰	۱۵۰۰	۲۵۰۰
۳	نوع نرم کننده	DIDP	DINP	DBP
۴	اندازه ذرات سیلیکا (نانو متر)	۱۰۰	۲۰۰	۳۸۰

جدول ۲: جدول طراحی آزمایشات تاگوچی با آرایه متعامد

شماره آزمایش	نوع پی وی سی (مقدار K)	مش کربنات کلسیم	نوع نرم کننده	اندازه ذرات سیلیکا (نانومتر)
۱	۶۳	۱۰۰۰	DIDP	۱۰۰
۲	۶۳	۱۵۰۰	DINP	۲۰۰
۳	۶۳	۲۵۰۰	DBP	۳۸۰
۴	۶۴	۱۰۰۰	DINP	۳۸۰
۵	۶۴	۱۵۰۰	DBP	۱۰۰
۶	۶۴	۲۵۰۰	DIDP	۲۰۰
۷	۷۰	۱۰۰۰	DBP	۲۰۰
۸	۷۰	۱۵۰۰	DIDP	۳۸۰
۹	۷۰	۲۵۰۰	DINP	۱۰۰

جدول ۳: متغیرهای مورد مطالعه و نتایج به دست آمده برای مقادیر آنها

آزمایش شماره نمونه	سختی shore A	استحکام کششی در نقطه پارگی (kg/cm ²)	ازدیاد طول (%)	خمیر پخت نشده تنش تسلیم (Pa)	گرانروی (cp)
۱	۴۵	۹/۵	۱۲۸	۳۵۳	۴/۵
۲	۴۴	۸/۱۷	۱۱۶	۲۲۹	۷/۹
۳	۵۲	۹/۶	۱۴۲	۶۲۵	۶/۹
۴	۵۰	۶/۹	۷۱/۸	۳۷۰/۹	۴/۷
۵	۴۳	۱۰/۲	۱۸۷/۵	۳۹۶/۵	۲/۸
۶	۵۳	۱۰	۵۰	۲۸۹/۱	۹
۷	۵۰	۱۷/۹	۲۸۵/۷	۲۳۴/۸	۸/۹
۸	۵۰	۱۱/۵	۱۷۱	۲۴۵/۱	۶/۲
۹	۵۳	۱۱	۱۵۱	۵۷۱	۴

بررسی بر روی گرانروی به کمک روش تاگوچی بررسی شد و نتایج مربوط به تحلیل واریانس این متغیرها در جدول ۴، آورده شده است. نتایج جدول مذکور سهم هر یک از فاکتورهای مورد مطالعه بر روی گرانروی ترکیب نهایی را نشان می دهد. همانطور که در جدول ۴، مشاهده می شود، بیشترین اثر بر روی گرانروی مربوط به حضور و میزان نانو ذرات سیلیکا است درحالیکه کمترین سهم مربوط به مش کرنات کلسیم است. نوع PVC بکار رفته (میزان K) و همچنین نوع نرم کننده استفاده شده دارای کمترین مشارکت و ارقامی نزدیک بهم در میزان گرانروی نهایی هستند. مقایسه با اثر نانو ذرات سیلیکا، مشخص است که اثر سایر فاکتورها بر روی گرانروی پلاستیزول نهایی بسیار کمتر است.

تأثیر هر یک از فاکتورها در سطوح مختلف بر روی گرانروی پلاستیزول پی وی سی به صورت نمودار در شکل ۱ نشان داده شده است. در مورد اثر نوع PVC بر روی گرانروی مشاهده می شود که مقدار گرانروی با افزایش تدریجی در میزان عدد K رزین PVC در ابتدا کاهش یافته و سپس افزایش پیدا می کند. براساس این نتایج، کمترین مقدار گرانروی مربوط به رزین با مقدار ۶۴ K می باشد.

در مورد اثراندازه ذرات کرنات کلسیم نیز روند مشابهی دیده می شود. یعنی با افزایش در اندازه ذرات کرنات کلسیم، در ابتدا مقدار گرانروی کمی کاهش یافته و سپس با افزایش اندازه ذرات، مقدار گرانروی روند افزایشی از خود نشان می دهد. در اینجا کمترین مقدار گرانروی در سطح ۲ از این متغیر مشاهده می شود که مربوط به ذرات با مش ۱۵۰۰ است.

در مورد اثر نوع نرم کننده استفاده شده بر روی گرانروی پلاستیزول PVC حاصله نتایج موید آن است که با تغییر در نوع نرم کننده،

پذیرفت. برای انجام آزمون تعیین سختی، ابتدا نمونه های خام تهیه شده در بخش ۲-۳، درون یک قالب آهنی با عمق حفره ۶ میلی متر ریخته شد و پس از انجام فرایند پخت، نمونه ها از قالب جدا شدند و سختی بر اساس معیار شور آ (shore A) براساس استاندارد ASTM D 2240 انجام شد [۱۲]. برای تعیین خواص رئولوژیکی، از دستگاه رئومتر Anton Paar استفاده شد. آزمون های رئومتری در دمای ۲۳ درجه سانتیگراد و در محدوده سرعت های برشی ۲ تا ۱/۵ ۱۰۰ انجام شد. رفتار رئولوژیکی با مدل بینگهام مطابقت داده شد و پارامترهای گرانروی حالت پایدار و تنش تسلیم اندازه گیری شد. برای مطالعه ریزساختار پلاستیزول های ساخته شده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN ساخت کمپانی MIRA استفاده گردید. برای ایجاد تصویر از سطح مقطع، ابتدا نمونه های مورد نظر در نیتروژن مایع شکسته شدند و قبل از تصویر برداری توسط روش کندو پاش با لایه بسیار نازکی از طلا پوشش داده شدند. نهایتاً تصویربرداری با بزرگنمایی های مختلف از سطح نمونه ها انجام شد.

۳- نتایج و بحث

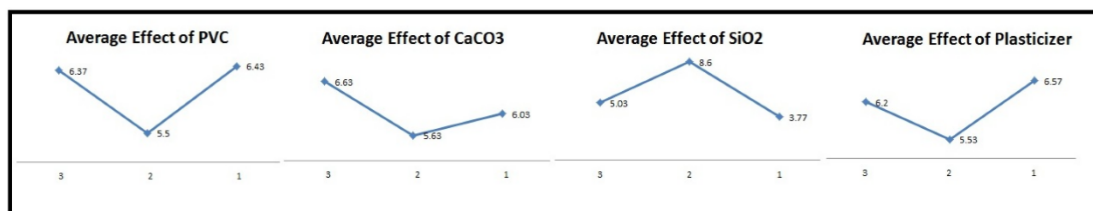
نتایج تجربی بدست آمده برای خواص مکانیکی و رئولوژیکی نمونه های مختلف حاصل از آزمون های انجام یافته مطابق جداول L۹ تاگوچی در جدول شماره ۳، آورده شده است. پارامترهای مورد مطالعه شامل گرانروی، تنش تسلیم خمیر پخت نشده، ازدیاد طول تا نقطه شکست و سختی بودند.

۳-۱- بررسی اثر متغیرهای مختلف بر روی گرانروی

بر اساس آزمون های منطبق با جدول ۲، اثر چهار فاکتور مورد

جدول ۴: تحلیل واریانس مربوط به اثر عوامل بر روی گرانروی پلاستیزول

عامل	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	جمع خالص اثر	درصد اثر
نوع پی وی سی (مقدار K)	۲	1/626	0/813	1/626	4/070
مش کرنات کلسیم	۲	1/519	0/759	1/519	3/803
نوع نرم کننده	۲	1/646	0/823	1/646	4/120
اندازه نانو ذرات سیلیکا	۲	35/166	17/583	35/166	88/004



شکل ۱: نمودار تاثیر عوامل مختلف بر روی گرانروی پلاستیزول

کمترین مقدار گرانبوی و در نتیجه بهترین شرایط جریان پذیری و فرآیندی را داشته باشد در جدول ۵، آورده شده است. نتایج جدول ۵ نشان می‌دهد که فاکتورهای نوع PVC، مش کرنات کلسیم و نوع نرم کننده باید در سطح دوم انتخاب شوند و نانو ذرات سیلیکا بهتر است که در سطح اول انتخاب شود تا کمترین مقدار گرانبوی حاصل گردد.

۳-۲- بررسی اثر متغیرهای مختلف بر روی تنش تسلیم خمیر پخت نشده

تنش تسلیم یکی از مهمترین پارامترهای رئولوژیکی سیالاتی است که برای پلاستیزول‌ها، معمولاً مطابق مدل بینگهام عمل می‌کند. تنش تسلیم در حقیقت میزان تنش لازم برای شروع جریان یک سیال است. در تنش‌های کمتر از تنش تسلیم، سیال حالت الاستیک دارد و جریانی از خود نشان نمی‌دهد درحالی‌که در تنش‌های بالاتر از تنش تسلیم، سیال کاملاً جریان پذیر بوده و رفتار ویسکوز دارد. از منظر رفتار رئولوژیکی و جریان پذیری حین اعمال پوشش پلاستیزول، هر چه مقدار تنش تسلیم پایین‌تر باشد کار کردن با ماده راحت‌تر است و جریان پذیری آن بهتر می‌گردد. بنابراین در اغلب موارد، پایین بودن تنش تسلیم سیال پلیمری مطلوب‌تر است. اثر چهار فاکتور مختلف بر روی تنش تسلیم به کمک روش طراحی آزمایش بررسی شد و نتایج مربوط به آنالیز واریانس در جدول ۶، آورده شده است. نتایج موجود در این جدول سهم هر یک از فاکتورهای مورد مطالعه را بر روی تنش تسلیم پلاستیزول PVC نشان می‌دهند. بر اساس نتایج جدول مذکور، مشاهده می‌شود که مش کرنات کلسیم بیشترین اثر را بر روی تنش تسلیم دارد درحالی‌که کمترین سهم مربوط به عدد K رزین PVC است. سهم نرم کننده و نانو ذرات سیلیکا بر روی تنش تسلیم نزدیک بهم بوده و بسیار بیشتر از سهم مقدار K رزین PVC است.

تأثیر هر یک از فاکتورها در سطوح مختلف بر روی تنش تسلیم پلاستیزول PVC در شکل ۲، نشان داده شده است.

جدول ۶: تحلیل واریانس مربوط به اثر عوامل بر تنش تسلیم نمونه‌های پلاستیزول

عامل	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	جمع خالص اثر	درصد اثر
نوع بی وی سی (مقدار K)	۲	635/541	317/770	635/541	0/454
مش کرنات کلسیم	۲	91435/598	45717/799	91435/598	65/441
نوع نرم کننده	۲	22705/934	11352/97	22705/934	16/250
اندازه نانو ذرات سیلیکا	۲	24943/630	12471/82	24943/630	17/852

گرانبوی ترکیبات حاصله نیز دچار تغییر می‌شود. بالاترین مقدار گرانبوی در اینجا مربوط به نرم کننده DIDP است درحالی‌که کمترین مقدار گرانبوی مربوط به نرم کننده DINP می‌باشد. افت بیشتر در گرانبوی به معنی تأثیر بیشتر بر روی روان سازی و بهبود بیشتر در جریان پذیری ماده پوششی می‌باشد. برای داشتن عملکرد مناسب، نرم کننده بایستی برهمکنش مناسبی با رزین PVC داشته باشد به عبارت دیگر یک سازگاری مناسب بین نرم کننده و رزین PVC وجود داشته باشد. عملکرد بهتر از دیدگاه پوشش زمانی است که افت بیشتر در گرانبوی وجود داشته باشد و نتایج حاصله موید آن است که حضور نرم کننده DINP نسبت به سایر نرم کننده‌های استفاده شده عملکرد بهتری داشته و به عبارتی موید سازگاری بهتر این نوع نرم کننده با رزین PVC در مقایسه با سایر نرم کننده‌ها بوده است.

در مورد اثر اندازه نانو ذرات سیلیکا، نتایج نشان می‌دهند که یک بیشینه در مقدار گرانبوی بر حسب اندازه ذرات وجود دارد. این بیشینه در سطح دوم مشاهده می‌شود. بر این اساس، یک افزایش شدید اولیه در گرانبوی مشاهده می‌شود و با افزایش بیشتر در اندازه ذرات (به سطح ۳) یک افت در گرانبوی ایجاد می‌گردد، اگرچه مقدار گرانبوی در سطح سوم بیشتر از مقدار آن در سطح اولیه است، ولیکن کمترین مقدار گرانبوی مربوط به نانو ذرات سیلیکا با کوچکترین اندازه (سطح ۱) است.

با توجه به اینکه در فرایند کاربرد پوششی پلاستیزول در صنایع خودرویی، پایین بودن گرانبوی از نظر فرآیندی بسیار حائز اهمیت است لذا شرایط بهینه می‌بایستی بر این اساس در نظر گرفته شود. شرایط بهینه بدست آمده از متغیرهای مختلف در سطوحی که

جدول ۵: شرایط بهینه و عملکرد فاکتورهای مختلف و سطوح متناظر مربوط به اثر گرانبوی

عامل	سطح بهینه
نوع بی وی سی (مقدار K)	64
مش کرنات کلسیم	1500
نوع نرم کننده	DINP
اندازه نانو ذرات سیلیکا	100

ذرات سیلیکا با کوچکترین اندازه ذرات (سطح ۱) است و کمترین مقدار آن مربوط به نانو ذرات سیلیکا با اندازه ۲۰۰ نانومتر (سطح ۲) بدست آمده است.

مبنای انتخاب حالت بهینه از هر یک از فاکتورهای مورد مطالعه و سطح مربوط به آن‌ها پایین بودن مقدار تنش تسلیم پلاستیزول نهایی PVC بوده است. نتایج مربوط به تعیین حالت بهینه برای تنش تسلیم در جدول ۷ آورده شده است. بر اساس نتایج جدول ۷ مشخص است که برای دستیابی به حالت بهینه، بایستی نوع رزین PVC در سطح ۳ باشد (یعنی مقدار K برابر با ۷۰) باشد، همچنین اندازه ذرات کربنات کلسیم در سطح ۲ (مش ۱۵۰۰)، نرم کننده در سطح ۱ (از نوع DIDP) و نانو ذرات سیلیکا در سطح ۲ (۲۰۰ نانومتر) باشند.

۳-۳- بررسی اثر متغیرهای مختلف بر روی ازدیاد طول
در این بخش اثر فاکتورهای مختلف بر روی میزان ازدیاد طول نمونه‌های پلاستیزول PVC آورده شده است. ازدیاد طول یک پارامتر مکانیکی بسیار مهم برای پلاستیزول‌های PVC است [۱۳]. نتایج مربوط به آنالیز واریانس مربوط به سهم هر یک از پارامترهای مختلف بر روی ازدیاد طول نمونه‌های پلاستیزول PVC در جدول ۸ آورده شده است. همانطور که در این جدول مشاهده می‌شود، نرم کننده استفاده شده بالاترین سهم را بر روی میزان ازدیاد طول پلاستیزول‌های PVC دارد. به فاصله کمی از آن نوع رزین PVC (مقدار K) در رتبه دوم بیشترین سهم را بر روی ازدیاد طول از خود نشان می‌دهد. نتایج آنالیز واریانس همچنین نشان می‌دهد که نانو ذرات سیلیکا کمترین سهم را بر

بر اساس نتایج شکل ۲، در خصوص اثر مقدار رزین PVC مشاهده می‌شود که با افزایش تدریجی در مقدار K، مقدار تنش تسلیم، به تدریج افت ناچیزی را از خود نشان می‌دهد. در مورد اثر اندازه ذرات کربنات کلسیم نیز مشاهده می‌شود که با افزایش اندازه ذرات، تنش تسلیم در ابتدا کاهش یافته و سپس به میزان قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند. بالاترین مقدار تنش تسلیم مربوط به ذرات با مش ۲۵۰۰ (سطح ۳) و کمترین مقدار تنش تسلیم مربوط به ذرات با مش ۱۵۰۰ (سطح ۲) است. در مورد اثر نرم کننده نیز مشاهده می‌شود که تغییر در نوع آن سبب تغییر در تنش تسلیم ماده می‌شود زیرا نرم کننده بطور مستقیم با جریان پذیری و رفتار رئولوژیکی ماده ارتباط دارد. نتایج نشان می‌دهد که با تغییر نرم کننده از DIDP به DINP و نهایتاً DBP، مقدار تنش تسلیم به تدریج و بطور پایا روند افزایشی از خود نشان می‌دهد. کمترین مقدار تنش تسلیم مربوط به نرم کننده DIDP است (سطح ۱) و بیشترین آن مربوط به نرم کننده DBP در سطح ۳ است.

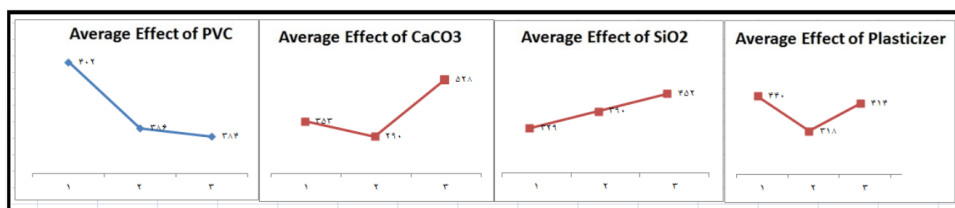
در مورد اثر اندازه نانو ذرات سیلیکا بر روی مقدار تنش تسلیم نیز مشاهده می‌شود که با افزایش تدریجی در اندازه نانو ذرات سیلیکا (از سطح ۱ به سمت سطح ۳) مقدار تنش تسلیم در ابتدا افت کرده و سپس زیادتر می‌شود. بالاترین مقدار تنش تسلیم مربوط به نانو ذرات ۷۰ نانومتر است. شرایط بهینه و عملکرد فاکتورهای مختلف و سطوح متناظر مربوط به اثر

تنش تسلیم

عوامل	سطح بهینه
نوع پی وی سی (مقدار K)	70
مش کربنات کلسیم	1500
نوع نرم کننده	DIDP
اندازه نانو ذرات سیلیکا	200

جدول ۸: تحلیل واریانس مربوط به اثر عوامل مختلف بر روی ازدیاد طول پلاستیزول

عامل	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	جمع خالص اثر	درصد اثر
نوع پی وی سی (مقدار K)	۲	15976/48	7988/237	15976/48	42/230
اندازه ذرات کربنات کلسیم	۲	4130/382	2065/191	4130/382	10/917
نوع نرم کننده	۲	16494/519	8247/259	16494/519	43/599
اندازه نانو ذرات سیلیکا	۲	1230/469	615/234	1230/469	3/252



شکل ۲: نمودار تاثیر عوامل مختلف بر روی تنش تسلیم پلاستیزول

با اندازه ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر ازدیاد طول نزدیک به هم از خود نشان می‌دهند در حالیکه با افزایش اندازه ذرات تا ۳۸۰ نانومتر یک افت شدیدتر در ازدیاد طول مشاهده می‌شود. ذرات بزرگتر از پرکننده دارای نسبت سطح به حجم کوچکتری هستند و سطح تماس کمتری با ماتریس اطراف دارند بنابراین میزان سطح تماس آنها با ماتریس کمتر است. از سوی دیگر با وجود ذرات بزرگتر، در صورت وجود چسبندگی ضعیف بین آنها و ماتریس محاط کننده آنها، حفرات و فضاهای خالی بیشتری در فصل مشترک ایجاد می‌گردد. این حفرات بزرگتر که به عنوان نواقص در درون ماده عمل می‌کنند سبب تسریع شکست نمونه در ازدیاد طول های کمتر می‌شوند.

نتایج مربوط به شرایط بهینه برای فاکتورهای مختلف و سطوح بهینه از نظر بالاتر بودن میزان ازدیاد طول پلاستیزول نهایی در جدول ۹ آورده شده است. نتایج موجود در این جدول نشان می‌دهد که برای کسب بیشترین مقدار ازدیاد طول لازم است نوع رزین PVC در سطح سوم، ذرات کربنات کلسیم در سطح اول، نرم کننده در سطح سوم و نانو ذرات سیلیکا در سطح اول باشند. به عبارت دیگر طبق جدول ۹، برای کسب بیشترین مقدار ازدیاد طول لازم است تا از نوع رزین PVC با مقدار K برابر با ۷۰، کربنات کلسیم با مش ۱۰۰۰، نرم کننده از نوع DBP و از نانو ذرات سیلیکا با اندازه ذرات برابر با ۱۰۰ نانومتر استفاده گردد.

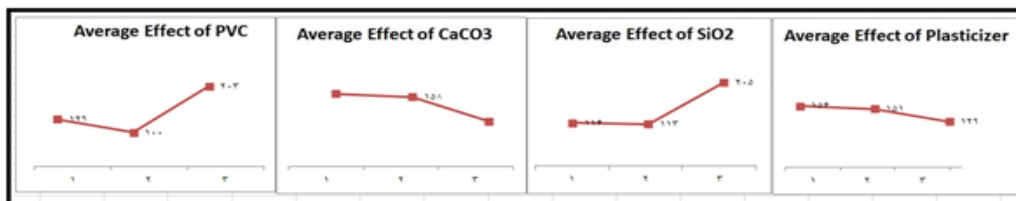
۳-۴- بررسی اثر متغیرهای مختلف بر روی سختی

جدول آنالیز واریانس مربوط به سهم هر یک از پارامترهای مختلف بر روی سختی نمونه‌های پلاستیزول PVC در جدول ۱۰ آورده شده است. بر اساس این جدول، سهم هر یک از فاکتورهای مختلف بر روی سختی پلاستیزول نهایی PVC مشخص شده است. نتایج جدول ۱۰ نشان می‌دهد که اندازه ذرات کربنات کلسیم

روی ازدیاد طول دارند. تاثیر هر یک از فاکتورها در سطوح مختلف بر روی ازدیاد طول پلاستیزول PVC در شکل ۳ نشان داده شده است. در مورد رزین PVC خالص مشاهده می‌شود که تغییر در مقدار K سبب تغییر در میزان ازدیاد طول شده است. کمترین مقدار ازدیاد طول مربوط به مقدار K در سطح دوم دیده می‌شود و بیشترین مقدار ازدیاد طول مربوط به مقدار K در سطح است. بر اساس شکل ۳ در مورد اثر اندازه ذرات کربنات کلسیم نیز مشاهده می‌شود که با افزایش در اندازه ذرات مقدار ازدیاد طول کمتر می‌شود. بیشترین افت در ازدیاد طول مربوط به ذرات با بالاترین میزان مش در سطح سوم است. بر اساس شکل ۳، در خصوص اثر کربنات کلسیم، مشاهده می‌شود که کاهش در اندازه ذرات از مش ۱۰۰۰ به ۱۵۰۰ تغییر ناچیزی در ازدیاد طول ایجاد نموده است اما برای ذرات با اندازه ذرات ریزتر (مش بالاتر) یک افت شدید در ازدیاد طول ایجاد شده است. نتایج شکل ۳ در مورد اثر نوع نرم کننده بر روی میزان ازدیاد طول پوشش پلاستیزول نشان می‌دهد که میزان ازدیاد طول برای نرم کننده‌های DIDP و DINP تقریباً یکسان است و اختلاف کمی برای این دو نرم کننده مشاهده می‌شود اما زمانیکه از نرم کننده نوع DBP استفاده می‌شود یک افزایش قابل توجه در ازدیاد طول رخ داده است. در مورد اثر نانو ذرات سیلیکا در شکل ۳ مشاهده می‌شود که ذرات

جدول ۹: شرایط بهینه از فاکتورهای و سطوح متناظر مربوط به بیشترین مقدار از ازدیاد طول

عوامل	سطح بهینه
نوع پی وی سی (مقدار K)	70
مش کربنات کلسیم	1000
نوع نرم کننده	DBP
اندازه نانو ذرات سیلیکا	100



شکل ۳: نمودار تاثیر عوامل مختلف بر روی مقدار ازدیاد طول پلاستیزول

جدول ۱۰: تحلیل واریانس برای عوامل موثر بر سختی پلاستیزول

عوامل	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	جمع خالص اثر	درصد اثر
نوع پی وی سی (مقدار K)	۲	۳۰/۶۶۶	۱۰/۳۳۳	۲۰/۶۶۶	۱۶/۱۴۵
مش کربنات کلسیم	۲	۸۲/۶۶۶	۴۱/۳۳۳	۸۲/۶۶۶	۶۴/۵۸۳
نوع نرم کننده	۲	۰/۶۶۶	۰/۳۳۳	۰/۶۶۶	۰/۵۲۰
اندازه نانو ذرات سیلیکا	۲	۲۴/۰۰۰	۱۲/۰۰۰	۲۴/۰۰۰	۱۸/۷۴۹

مشاهده کرد که تغییر در نوع نرم کننده سبب تغییر در میزان سختی شده است. در اینجا بیشترین میزان سختی مربوط به نرم کننده نوع DIDP (سطح ۱) و کمترین میزان سختی مربوط به نرم کننده نوع DBP در سطح ۳ است. یک افت تدریجی و جزئی در میزان سختی از سطح ۱ به سمت سطح ۳ در مورد اثر نوع نرم کننده دیده می شود. در مورد اثر اندازه نانو ذرات سیلیکا نیز نتایج موجود در شکل ۴ نشان می دهد که با افزایش تدریجی در اندازه نانو ذرات سیلیکا از ۱۰۰ تا ۳۸۰ نانومتر، مقدار سختی نیز به تدریج و بطور پایا افزایش یافته است. نانو ذرات سیلیکا از نوع پر کننده سخت و صلب هستند و اندازه ذرات بزرگتر تاثیر بیشتری بر روی افزایش سختی پلاستیزول نهایی داشته است. نتایج مربوط به شرایط بهینه برای سختی پلاستیزول نهایی در جدول ۱۱، نشان داده شده است. سطح بهینه ذکر شده در این جدول مربوط به حالات برای دستیابی به کمترین میزان سختی انتخاب شده است. به عبارت دیگر برای کسب کمترین میزان سختی پلاستیزول نهایی لازم است که فاکتورهای مطالعه شده در سطوح ذکر شده متناظر در جدول ۱۱، انتخاب شوند. به عبارت دیگر، رزین PVC در سطح ۱، کربنات کلسیک با ذرات در سطح ۲، نرم کننده از نوع سطح ۳ و نانو ذرات سیلیکا با اندازه در سطح ۱ انتخاب شوند.

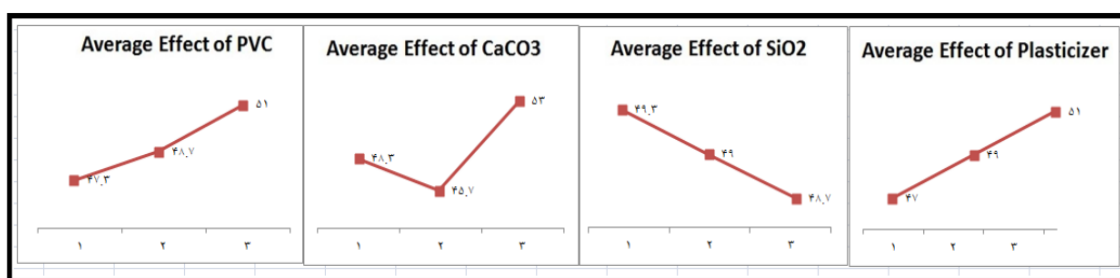
۳-۵- بررسی اثر متغیرهای مختلف بر روی استحکام کششی

نتایج مربوط به آنالیز واریانس مربوط به سهم هر یک از پارامترهای مختلف بر روی استحکام کششی نمونه های پلاستیزول حاصله

بیشترین سهم را بر روی سختی پلاستیزول نهایی دارد. بعد از کربنات کلسیم، نانو ذرات سیلیکا رتبه دوم را از نظر میزان سهم بر روی سختی پلاستیزول نهایی PVC از خود نشان می دهد و کمترین سهم برای سختی مربوط به نوع نرم کننده است که سهم بسیار کمی بر روی سختی پلاستیزول نهایی دارد. تاثیر نوع رزین PVC بر روی سختی فیلم کمتر از اندازه ذرات نانو ذرات سیلیکا است. تاثیر هر یک از فاکتورها در سطوح مختلف بر روی میزان سختی پوشش های پلاستیزول در شکل ۴ نشان داده شده است. در مورد اثر نوع رزین PVC در شکل ۴، مشاهده می شود که با افزایش تدریجی در مقدار K در رزین PVC، مقدار سختی نیز به تدریج افزایش پیدا می کند. بیشترین سختی مربوط به سطح سوم و کمترین سختی مربوط به سطح اول از رزین PVC است. شکل ۴ در خصوص اثر کربنات کلسیم نشان می دهد که با کاهش اندازه ذرات کربنات کلسیم، میزان سختی در ابتدا کاهش یافته و سپس افزایش قابل توجه از خود نشان می دهد. بیشترین میزان سختی مربوط به ذرات کربنات کلسیم نرم تر (مش بالا) در سطح سوم است. در مورد اثر نوع نرم کننده در شکل ۶ می توان

جدول ۱۱: شرایط بهینه مربوط به فاکتورهای مختلف و سطوح متناظر آنها برای پارامتر سختی پوشش پلاستیزول

عوامل	سطح بهینه
نوع پی وی سی (مقدار K)	63
مش کربنات کلسیم	1500
نوع نرم کننده	DBP
اندازه نانو ذرات سیلیکا	100



شکل ۴: نمودار تاثیر عوامل مختلف بر روی سختی پلاستیزول

جدول ۱۲: تحلیل واریانس برای عوامل موثر بر استحکام کششی پلاستیزول

عوامل	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	جمع خالص اثر	درصد اثر
نوع پی وی سی (مقدار K)	۲	۳۸/۸۱۲	۱۹/۴۰۶	۳۸/۸۱۲	۵۰/۷۰۸
مش کربنات کلسیم	۲	۳/۷۶۰	۱/۸۸۰	۳/۷۶۰	۴/۹۱۳
نوع نرم کننده	۲	۲۲/۷۱۶	۱۱/۳۵۸	۲۲/۷۱۶	۲۹/۶۷۹
اندازه نانو ذرات سیلیکا	۲	۱۱/۲۵۰	۵/۶۲۵	۱۱/۲۵۰	۱۴/۶۹۸

برای نرم کننده بکار رفته در سطح ۱ در مقدار حدواسط بین مقادیر مربوط به نرم کننده‌های سطوح ۲ و ۳ قرار دارد.

اثر اندازه نانو ذرات سیلیکا بر روی استحکام کششی پلاستیزول نهایی، نیز همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش تدریجی در اندازه نانو ذرات سیلیکا، مقدار استحکام کششی در ابتدا افزایش یافته و سپس کاهش پیدا می‌کند. بیشترین مقدار استحکام کششی مربوط به نانو ذرات سیلیکا در سطح ۲ یعنی با اندازه ۲۰۰ نانومتر بدست آمده است. مقدار استحکام کششی برای نانو ذرات سیلیکا با اندازه ذرات ۳۸۰ نانومتر (سطح ۳) کمتر از مقدار آن برای نانو ذرات سیلیکا با اندازه ۱۰۰ نانومتر (سطح ۱) است. با توجه به نتایج موجود در شکل ۵، به نظر می‌رسد که نانو ذرات سیلیکا با اندازه ذرات ۲۰۰ نانومتر بیشترین اثر تقویت‌کنندگی را داشته باشند.

نتایج مربوط به شرایط بهینه از فاکتورهای مختلف و سطوح متناظر با آنها برای کسب بیشترین مقدار از استحکام کششی برای پلاستیزول‌های PVC در جدول ۱۳، ارائه شده است. بیشترین مقدار برای پلاستیزول PVC نهایی مربوط به زمانی است که از رزین PVC با مقدار K برابر با ۷۰، کربنات کلسیم با ذرات با مش ۱۰۰۰، نرم کننده نوع DBP و نانو ذرات سیلیکا با اندازه ۲۰۰ نانومتر استفاده شود.

۳-۶- نتایج مطالعه مورفولوژی و ریزساختار

مورفولوژی نمونه‌های مورد بررسی و نتایج تجربی مربوط به اثر فاکتورهای (متغیرهای) مختلف بر روی خواص مکانیکی و رئولوژیکی پوشش‌های پلاستیزول در شکل ۶ ارائه شده است. در این آزمون، مورفولوژی دو نمونه از پلاستیزول‌های تهیه شده به کمک آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌های مورد مطالعه در این بخش شامل نمونه‌های شماره ۳ و شماره ۶ از بین نمونه‌های تهیه شده هستند. تصاویر SEM مربوط به ریزساختار پلاستیزول شماره ۳ در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه شماره ۳ دارای رزین PVC با مقدار K برابر با ۶۳، کربنات کلسیم با اندازه مش برابر با ۲۵۰۰، نرم کننده از

در جدول ۱۲ آورده شده است. طبق این جدول سهم هر یک از فاکتورهای مختلف بر روی استحکام کششی پلاستیزول نهایی PVC مشخص شده است. طبق نتایج جدول مذکور، بیشترین سهم مربوط به رزین PVC (مقدار K رزین) است و اندازه ذرات کربنات کلسیم کمترین سهم را بر روی استحکام کششی پلاستیزول PVC نهایی دارند.

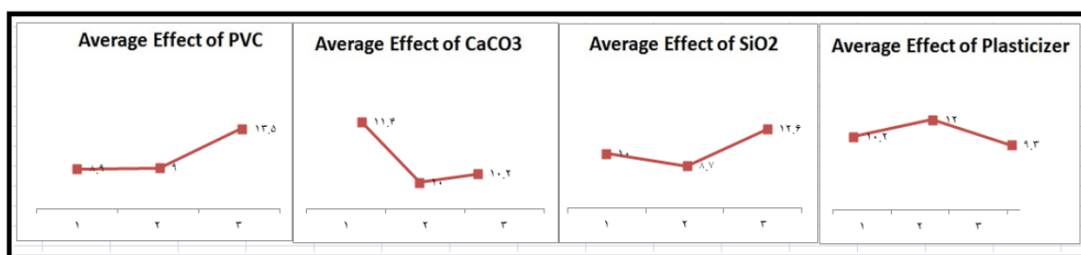
نتایج موجود در جدول آنالیز واریانس همچنین نشان می‌دهند که سهم نرم کننده بر روی استحکام کششی پلاستیزول نهایی حدود دو برابر بیشتر از سهم نانو ذرات سیلیکا است.

در مورد اثر اندازه ذرات کربنات کلسیم در شکل ۵ مشاهده می‌شود که با کاهش تدریجی اندازه ذرات (از سطح ۱ به سمت سطح ۳) مقدار استحکام کششی در ابتدا کاهش می‌یابد و سپس تقریباً ثابت مانده است. بیشترین مقدار استحکام کششی مربوط به ذرات با مش ۱۰۰۰ در سطح اول است. همانطور که در بالا اشاره شد با کاهش اندازه ذرات، سطح مشترک ذرات با ماتریس اطراف بیشتر می‌شود و متعاقباً تمرکز تنش حول ذرات بیشتر می‌گردد. در اثر جدایش ذرات از ماتریس اطراف، حفرات بزرگتری در اطراف ذرات بزرگتر ایجاد می‌شوند و حفرات بزرگتر اثر منفی بیشتری بر روی افت استحکام کششی ماده دارند.

اثر نوع نرم کننده مورد استفاده بر روی استحکام کششی پلاستیزول PVC در شکل ۵ نشان داده شده است. در مورد نوع نرم کننده نتایج نشان می‌دهد که نرم کننده بکار رفته در سطح ۲ (یعنی DINP) کمترین مقدار استحکام کششی را دارد و نرم کننده استفاده شده در سطح ۳ (یعنی DBP) بیشترین استحکام کششی را برای پلاستیزول به همراه داشته است. مقدار استحکام کششی

جدول ۱۳: نتایج مربوط به شرایط بهینه مقدار استحکام کششی

عوامل	سطح بهینه
نوع پی وی سی (مقدار K)	۷۰
مش کربنات کلسیم	۱۰۰۰
نوع نرم کننده	DBP
اندازه نانو ذرات سیلیکا	۲۰۰

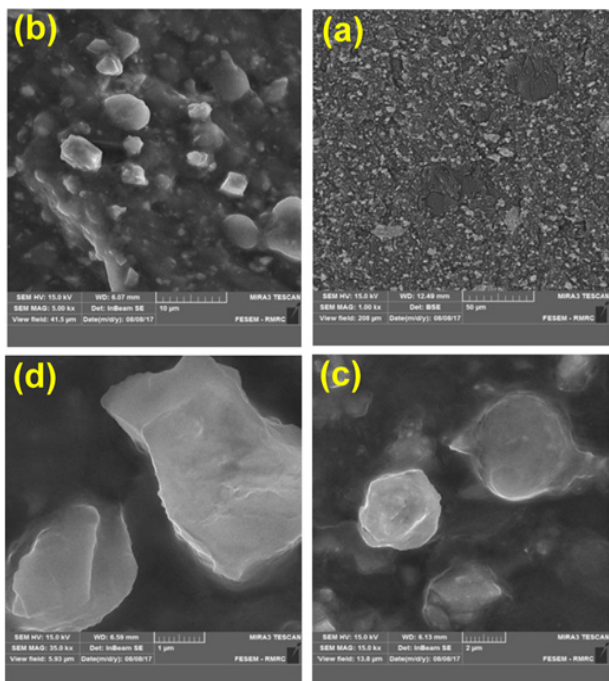


شکل ۵: نمودار تاثیر عوامل مختلف بر روی استحکام کششی پلاستیزول ۱۰،۲

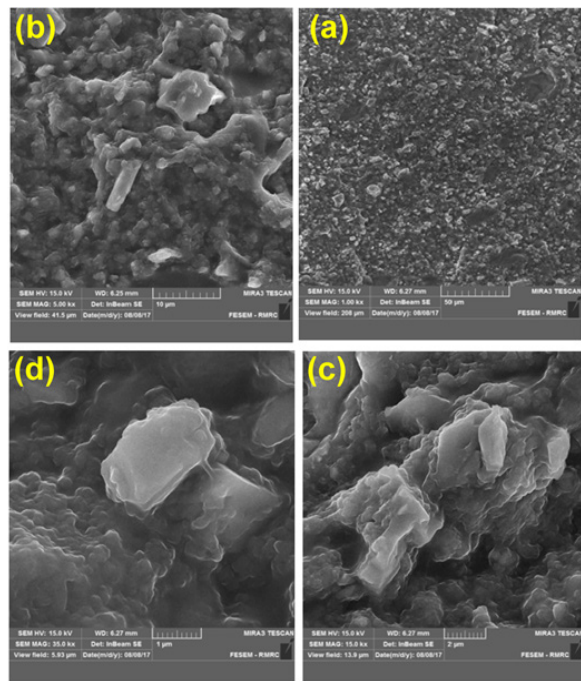
تجمعات ذرات نیز در ماتریس دیده می‌شود. همچنین تصاویر با بزرگنمایی بالا نشان می‌دهند که چسبندگی خوبی بین ذرات پرکننده با ماتریس PVC اطراف دیده می‌شود و ظاهراً اتصال و چسبندگی خوبی در فصل مشترک بین ذرات پرکننده با ماتریس اطراف دیده می‌شود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی‌های مختلف مربوط به مورفولوژی فازی پلاستیزول شماره ۶ در شکل ۷ نشان داده شده است. رزین PVC مربوط به این پلاستیزول دارای مقدار K برابر با ۶۴ ذرات کربنات کلسیم با مش ۲۵۰۰، نرم‌کننده از نوع DIDP و نانو ذرات سیلیکا با اندازه ۲۰۰ نانومتر در این پلاستیزول استفاده شده بودند. در تصاویر با بزرگنمایی پایین در شکل ۷ می‌توان پراکنش و پخش ذرات پرکننده کربنات کلسیم و نانو ذرات سیلیکا در درون رزین PVC را مشاهده کرد. ذرات درشت بر روی سطح که دارای توزیع نسبتاً پهنی نیز هستند مربوط به کربنات کلسیم است که با شکل ظاهری نامنظم دیده می‌شوند. ذرات کوچکتر که در اطراف این ذرات بزرگ دیده می‌شوند احتمالاً مربوط به نانو ذرات سیلیکا هستند. مشابه با نمونه شماره ۳ که در بالا توضیح داده شده، در اینجا نیز یک چسبندگی مناسبی را می‌توان بین ذرات پرکننده با ماتریس اطراف PVC مشاهده کرد. برخلاف ذرات پرکننده در ماتریس PVC از پلاستیزول نمونه شماره ۳ که بخوبی توسط رزین PVC نرم شده احاطه و پوشیده شده بودند، در تصاویر SEM در شکل ۷ مشاهده می‌شود که ذرات پرکننده کربنات کلسیم و نانو ذرات سیلیکا پوشش قابل توجهی

نوع DBP و نانو ذرات سیلیکا با اندازه ذرات ۳۸۰ نانومتر می‌باشد. تصاویر تهیه شده در شکل ۶ در بزرگنمایی‌های مختلفی از ارایه گردیده‌اند. تصاویر با بزرگنمایی کمتر که سطح بیشتری از سطح ماده را نشان می‌دهند می‌توانند برای مطالعه پراکنش کلی ذرات پرکننده مختلف در درون پلاستیزول استفاده شوند و تصاویر با بزرگنمایی بالا که سطح کمتری از ماده را نشان می‌دهند می‌توانند اطلاعاتی در مورد نحوه قرارگیری اجزای مختلف در کنار یکدیگر، برهمکنش فیزیکی بین اجزای مختلف موجود در درون پلاستیزول و مطالعات فصل مشترک اجزا با ماتریس و همچنین چسبندگی بین اجزای پلاستیزول با ماتریس PVC را ارائه دهند. تصاویر SEM با بزرگنمایی پایین در شکل ۶ نشان می‌دهد که ذرات پرکننده پراکنش خوبی در درون ماتریس PVC داشته‌اند و حضور ذرات جامد پرکننده بر روی سطح شکست ماده کاملاً مشخص است. به نظر می‌رسد که اندازه ذرات دارای توزیع نسبتاً پهن باشد. در تصویر با بزرگنمایی بالاتر می‌توان به وضوح ذرات پرکننده را در درون رزین ماتریس مشاهده کرد. ذرات بزرگ که دارای شکل صفحه‌ای و نامنظم هستند مربوط به ذرات کربنات کلسیم می‌باشند. این ذرات نسبتاً بزرگ و صفحه‌ای توسط تعداد زیادی از ذرات نسبتاً منظم و کروی کوچکتر در ماتریس احاطه شده‌اند. این ذرات کوچکتر و با شکل منظم کروی مربوط به نانو ذرات سیلیکا هستند. بنظر می‌رسد که نانو ذرات سیلیکا نیز توزیع و پراکنش خوبی در درون ماتریس داشته باشند. همان‌گونه که شکل ۶ نشان می‌دهد، علاوه بر ذرات مجزا،



شکل ۷: تصاویر SEM با بزرگنمایی‌های مختلف از ریزساختار پلاستیزول شماره ۶



شکل ۶: تصاویر SEM با بزرگنمایی‌های مختلف از ریزساختار پلاستیزول شماره بهینه

۶۳ کرنات کلسیم با مش ۱۵۰۰، نرم کننده از نوع DBP و نانو ذرات سیلیکا با اندازه ذرات ۱۰۰ نانومتر باید انتخاب شوند. در مورد پارامتر استحکام کششی، جدول آنالیز واریانس مربوط به سهم هر یک از پارامترهای مختلف بر روی استحکام کششی نمونه‌های پلاستیزول PVC نشان داد که بیشترین سهم مربوط به رزین PVC (مقدار K رزین) است و ذرات کرنات کلسیم کمترین سهم را بر روی استحکام کششی پلاستیزول PVC نهایی داشتند. نتایج شرایط بهینه برای استحکام کششی نشان داد که بیشترین مقدار استحکام کششی برای پلاستیزول PVC نهایی مربوط به زمانی است که از رزین PVC با مقدار K برابر با ۷۰، کرنات کلسیم با ذرات با مش ۱۰۰۰، نرم کننده نوع DBP و نانو ذرات سیلیکا با اندازه ۲۰۰ نانومتر استفاده شود.

نتایج مطالعات مورفولوژیکی به کمک آنالیز SEM نشان داد که پخش و توزیع مناسبی از ذرات پرکننده کرنات کلسیم و نانو ذرات سیلیکا ذرات پرکننده در ماتریس پلاستیزول شماره ۳ صورت گرفته است. تصاویر SEM همچنین نشان داد که چسبندگی خوبی بین ذرات پرکننده و ماتریس در پلاستیزول‌های مورد مطالعه وجود داشت، و میزان چسبندگی و محاط شدن ذرات پرکننده در پلاستیزول شماره ۳ بیشتر و بهتر از پلاستیزول شماره ۶ بود که به تفاوت در نوع رزین و نوع نرم کننده بکار رفته در این دو نمونه مرتبط بود.

توسط رزین PVC ماتریس نداشته‌اند و سطح بیرونی این ذرات بعضاً عاری از رزین دیده می‌شود. این تفاوت ممکن است مربوط به اختلاف در نوع رزین PVC استفاده شده و همچنین در نوع نرم کننده بکار رفته در ساختار پلاستیزول در نمونه شماره ۶ باشد. در نمونه شماره ۳ از رزین PVC با مقدار K برابر با ۶۳ و نرم کننده DBP استفاده شده بود درحالی‌که برای پلاستیزول شماره ۶ از رزین PVC با مقدار K برابر با ۶۴ و نرم کننده DIDP استفاده شده است.

۴- نتیجه گیری

در این پروژه به کمک طراحی آزمایش و مدل تاگوچی، اثر ترکیب درصد اجزا سازنده بر روی خواص مکانیکی و خواص رئولوژیکی پوشش پلاستیزول نهایی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. در مورد اثر فاکتورهای مختلف بر روی گرانیوی پلاستیزول، بیشترین اثر مربوط به نانو ذرات سیلیکا است درحالی‌که کمترین سهم، مربوط به ذرات پرکننده کرنات کلسیم است. از نظر شرایط بهینه برای پارامتر گرانیوی، رزین PVC باید دارای مقدار K برابر با ۶۴ ذرات کرنات کلسیم باید دارای اندازه مش در حدود ۱۵۰۰، نرم کننده باید از نوع DINP و نانو ذرات سیلیکا باید در حدود ۱۰۰ نانومتر باشند. اثر فاکتورهای مختلف بر روی تنش تسلیم و تحلیل جدول مربوط به آنالیز واریانس نشان داد که ذرات کرنات کلسیم بیشترین اثر را بر روی تنش تسلیم دارند درحالی‌که کمترین سهم مربوط به نوع رزین PVC است. برای حالت بهینه از تنش تسلیم، باید رزین PVC باید دارای مقدار K برابر با ۷۰، ذرات کرنات کلسیم باید دارای مش ۱۵۰۰، نرم کننده از نوع DIDP و نانو ذرات سیلیکا باید با اندازه ذرات ۲۰۰ نانومتر مورد استفاده قرار گیرند. در مورد سهم هر یک از پارامترهای مختلف بر روی ازدیاد طول جدول آنالیز واریانس مربوط به نمونه‌های پوشش پلاستیزول نشان داد که نرم کننده استفاده شده بالاترین سهم را بر روی میزان ازدیاد طول پلاستیزول‌های PVC دارد و نانو ذرات سیلیکا کمترین سهم را بر روی ازدیاد طول دارند. برای احراز شرایط بهینه ازدیاد طول، (کسب بیشترین درصد ازدیاد طول تا پارگی) لازم است تا از رزین PVC با مقدار K برابر با ۷۰، کرنات کلسیم با مش ۱۰۰۰، نرم کننده از نوع DBP و از نانو ذرات سیلیکا با اندازه ذرات برابر با ۱۰۰ نانومتر استفاده گردد. در مورد اثر پارامترهای مختلف بر روی سختی، نتایج آنالیز واریانس نشان داد که کرنات کلسیم و اندازه ذرات آن بالاترین سهم را بر روی سختی پلاستیزول نهایی داشت و نرم کننده سهم بسیار کمی بر روی سختی داشت. برای حصول شرایط بهینه سختی (برای کسب کمترین میزان سختی)، رزین PVC باید دارای مقدار K برابر با

۵- مراجع

- [1] A. Zhu, A. A.Cai, J. Zhang, H. Jia, J.Wang, PMMA-grafted-silica/PVC nanocomposites: Mechanical performance and barrier properties. *J Appl Polym Sci.* 108 (2008), 2189-2196.
- [2] H.Zhang, J.F. Chen, H.K.Zhou, Preparation of nano-sized precipitated calcium carbonate for PVC plastisol rheology modification. *J Mater Sci Lett* .21 (2002), 1305-1311.
- [3] N.Nakajima, E.R.Harrell, Rheology of PVC Plastisol: Particle Size Distribution and Viscoelastic Properties. *J Colloid Interf Sci.* 238 (2001), 105-115.
- [4] H.M. Laun, H. Giesekus , M.F. Hibberd, Rheological properties of polymer dispersions with respect to shear-induced particle structures. In: *Progress and Trends in Rheology II.* Steinkopff, Heidelberg, 1988.
- [5] E. A. Collins, D. J. Hoffmann, and P. L. Soni , Rheology of Plastisols of Poly(Vinyl Chloride), *Rubber Chem Technol.* 52(1979), 676-691.
- [6] J.C. Garcia, A. Marcilla, Influence of the type of resin in the gelation and fusion processes of PVC plastisols, *Polym.* 39(1998), 431-435.
- [7] S.Marceneiro, R.Alves, I.Lobo, I. Dias, E. Pinho, A.M. Dias, M. G.Rasteiro, H.C. Sousa, Effects of Poly(vinyl chloride) Morphological Properties on the Rheology/Aging of Plastisols and on the Thermal/Leaching Properties of Films Formulated Using Nonconventional Plasticizers, *Ind. Eng. Chem. Res.*57(2018), 1454–1467.
- [8] H.A.shnawa, Y. Jahani, M.N. Khalaf, Rheological properties of PVC stabilized with tannin based epoxy resin as non metallic thermal stabilizer. *Polym. Bull.* 74(2017), 1077-1078.
- [9] Y.Abdesselam ,R.Castellani ,R.Valette ,Y.Demay ,D.Gourdin ,R. Peres, rheology of plastisol formulations for coating applications, *Polym. Eng. Sci.* 57(2017), 982–988.
- [10] L.Klapiszewski, F.Pawlak, J.Tomaszewska, T.Jesionowski, Preparation and Characterization of Novel PVC/Silica–Lignin Composites, *Polym.* 7(2015), 1767-1788.
- [11] H. J. Bahloul , D.Varieras, E.Beyou, Solar spectral properties of PVC plastisol-based films filled with various fillers, *J. Vinyl Addit. Technol.* 25 (2019), 188–194.
- [12] Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, Annual Book of ASTM Standard, ASTM Standard, 06.01, D2240, 2009.