

# اصلاح گرافن اکسید به روش پلیمریزاسیون درجا و استفاده از آن به عنوان نانوذره موثر در بهبود ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت پلی متیل متاکریلات

احمد پورستار مرجانی<sup>+</sup>\*

گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

مهدی محمودیان

گروه نانوفناوری، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

احسان نوزاد، هانیه محمدی

گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، گرافن اکسید با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا و در حضور متیل متاکریلات برای بهبود پراکندگی نانوذره در ماتریکس پلی متیل متاکریلات و همچنین بهبود ویژگی‌های مکانیکی آن اصلاح شد. از فناوری فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) برای تأیید اصلاح موفقیت آمیز گرافن اکسید استفاده شد. نانوکامپوزیت‌های پلی متیل متاکریلات با استفاده از روش اختلاط ذوبی تهیه شدند و فناوری‌های آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) برای بررسی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده مورد استفاده قرار گرفت. همچنین اثرهای مقدار گرافن اکسید افزوده شده و پارامترهای فرآیند توسط طراحی آزمایش تاگوجی مورد مطالعه قرار گرفتند. (مقدار گرافن اکسید: ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی، فشار پشت تزریق ۴۰، ۶۰ و ۸۰ مگا پاسکال، فشار تزریق ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ مگا پاسکال و زمان فشار پشت تزریق ۱، ۲/۵ و ۴ ثانیه به عنوان پارامترهای متغیر در نظر گرفته شدند). برای بررسی ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های تهیه شده، آزمون‌های استحکام کششی، سختی و ضربه مورد مطالعه قرار گرفتند. نتیجه‌ها نشان دادند که استحکام کششی نمونه تهیه شده در مقدار ۲ درصد وزنی نانوذره‌ها، فشار پشت تزریق ۴۰ و فشار تزریق ۶۰ مگا پاسکال و زمان فشار پشت تزریق ۴ ثانیه بیش‌ترین مقدار را داشته است. سختی نانوکامپوزیت‌ها نیز با افزایش مقدار نانوذره افزایش یافته و فشار تزریق، فشار پشت تزریق و زمان فشار پشت تزریق در سختی نمونه‌ها تأثیر چندانی نداشت. همچنین آزمون ضربه بر روی نمونه‌ها نشان داد که با افزایش مقدار نانوذره و افزایش فشار تزریق استحکام در برابر ضربه کاهش یافته است، افزون بر این، در فشار پشت تزریق ۸۰ مگا پاسکال و زمان فشار پشت تزریق ۱ ثانیه نیز نمونه‌ها بیش‌ترین مقاومت در برابر ضربه را داشته‌اند.

**واژه‌های کلیدی:** نانوکامپوزیت، گرافن اکسید اصلاح شده، پلی متیل متاکریلات، ویژگی‌های مکانیکی.

**KEYWORDS:** Nanocomposite; Modified graphene oxide; Polymethylmethacrylate; Mechanical properties

+E-mail: a.poursattar@urmia.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

**مقدمه**

پلی متیل متاکریلات به عنوان یکی از پرمصرف‌ترین پلیمرهای ترموپلاستیک به برای ویژگی‌های خوب، استفاده پذیری آسان، فرآوری و قیمت پایین آن به عنوان ماده‌ی جایگزین به جای شیشه و بسیاری از کاربردهای دیگر همانند رزین‌ها، جوهرها و پوشش‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. ولی پلی متیل متاکریلات خالص پلیمری شکننده در برابر نیروهای بالا و وزن زیاد می‌باشد. استفاده از نانو کامپوزیت پلی متیل متاکریلات روشی بهینه برای رسیدن به استحکام‌های بالاتر می‌باشد [۱،۲].

در سال‌های اخیر، نانو کامپوزیت‌های پلیمری متشکل از یک یا بیش از یک نوع نانوذره بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفته است که روش‌های بسیاری برای تهیه نانو کامپوزیت وجود دارد. پلیمریزاسیون درجا روشی است که در آن نانوذره‌های معدنی نخست در درون یک مونومر پراکنده شده و سپس مخلوط آماده شده با استفاده از روشی همانند به روش پلیمریزاسیون توده پلیمری می‌شود [۳،۴].

یکی از معمول‌ترین روش‌ها برای سنتز نانو کامپوزیت‌های پلیمری/ معدنی افزوده کردن آن به صورت مستقیم به پلیمر است. عملیات اختلاط را می‌توان با دو روش (۱) اختلاط ذوبی و (۲) اختلاط محلول انجام داد. اساسی‌ترین مشکل پیش رو در فرآیند اختلاط به دست آوردن پراکندگی مناسب نانوذره‌ها در ماتریکس پلیمری به دلیل تمایل بالای نانوذره‌ها به کلوخه‌ای شدن می‌باشد [۵].

افزوده شدن نانوذره‌ها به شبکه پلیمری باعث بوجود آمدن ویژگی‌های مکانیکی، گرمایی، الکتریکی و نوری یگانه‌ای می‌شود. این ویژگی‌ها به دلیل نسبت سطح به حجم بالا بوجود می‌آید. ولی، عیب اصلی در ساخت نانوذره‌ها کلوخه‌ای شدن نانوذره‌ها به دلیل سطح انرژی بالای آنها است که همین تجمع نانوذره‌ها باعث کاهش پراکندگی آنها در ماتریس کامپوزیت می‌شود. بنابراین برای جلوگیری از کلوخه‌ای شدن، اصلاح سطح نانوذره‌ها برای افزایش سازگاری نانوذره‌ها با ماتریس ضروری است. مطالعه‌های بسیاری در راستای استفاده از نانوذره‌ها و اصلاح آنها با پلیمر انجام شده است. همچنین اثرهای آنها بر روی ویژگی‌های گرمایی، فیزیکی و مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. اصلاح پلیمری نانوذره‌ها روش بسیار مناسبی برای افزایش امتزاج پذیری و سازگاری آنها در کامپوزیت‌های آلی و پلیمری است [۶،۷].

برای به دست آوردن نتیجه‌گیری رضایت بخش در نانو کامپوزیت‌ها، انتخاب نانوذره نقش کلیدی را بازی می‌کند. تقویت کننده‌های با اندازه نانو بسیاری برای ساخت نانو کامپوزیت‌های پلی متیل متاکریلات مورد استفاده قرار گرفته است [۸،۹].

نانوذره‌های گرافن اکسید دارای اهمیت بسیار بالایی در بسیاری از کاربردها می‌باشند، از این رو سنتز و فرآوری این ذره‌ها اهمیت بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. نانوذره‌های گرافن اکسید در آب قابلیت حل شدن داشته و با وجود داشتن گروه‌های عاملی گوناگون، ساختار اساسی گرافن در آن حفظ می‌شود. از این رو، گرافن اکسید ترکیبی عالی برای تهیه مواد گرافنی عامل دار و یا تهیه کامپوزیت‌های گرافنی ایجاد می‌کند. با وجود این که افزوده شدن گرافن اکسید باعث بهبود ویژگی‌های پلیمر می‌شود، ولی افزوده شدن مستقیم آن به‌طور معمول منجر به تجمع شده و این امر می‌تواند کارایی مورد نظر نانو کامپوزیت را به دلیل کاهش مساحت بین سطحی نانو ذره و زنجیرهای پلیمری، کاهش دهد. کلوخه‌ای شدن نانوذره‌ها در درون ماتریس می‌تواند به شدت تمامیت میکروساختار را برهم زده و ویژگی مکانیکی را برهم بزند [۱۰،۱۱].

پیش از این، کامپوزیت پلی متیل متاکریلات با نانوذره‌های گوناگون اعم از گرافن اکسید تهیه شده است، ولی دیده شده است که با وجود بهبود ویژگی‌های مدنظر مانند پایداری گرمایی یا سختی، برخی ویژگی‌های دیگر مانند کشش و مقاومت در برابر ضربه تحت تاثیر قرار گرفته و کاهش یافته است [۱۵ - ۱۲]. با این حال، گزارش کمی از اصلاح گرافن اکسید و بررسی اثرهای آن بر ویژگی‌های پلی متیل متاکریلات ارایه شده است. از این رو، در این پژوهش از یک روش ساده و نوین برای اصلاح گرافن اکسید استفاده شده است. بدین منظور، پلیمریزاسیون درجای متیل متاکریلات در حضور گرافن اکسید انجام شده است. بنابراین با این روش زنجیره‌هایی از پلی متیل متاکریلات بر روی سطح گرافن اکسید رشد داده شده است و یا به صورت فیزیکی بر روی سطح آن متصل شده است. به دلیل همانند بودن پلیمر استفاده شده بر روی سطح نانوذره با ماتریس انتظار می‌رود که نانوذره‌ها پراکندگی خوبی در داخل ماتریس داشته باشند. نمونه‌های نانو کامپوزیت با استفاده از فرآیند قالب گیری تریقی ساخته شدند. پارامترهای متغیر از قبیل درصد وزنی نانوذره‌ها استفاده شده، فشار پشت تزریق و زمان فشار پشت تزریق مورد بررسی قرار گرفت. طراحی آزمایش با استفاده از روش تاگوچی انجام شد.

**بخش تجربی****مواد**

پلی اتیلن گلیکول (PEG) با وزن مولکولی ۳۰۰۰ گرم بر مول، دی متیل فرمالدهید (DMF)، متیل متیل آکریلات (MMA)، آزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل (AIBN)، پلی متیل متیل آکریلات (PMMA) با وزن

جدول ۱- فاکتورهای کنترل و سطح‌های آن‌ها

فاکتورهای کنترل	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
مقدار نانو ذره (درصد وزنی)	۰	۲	۴
فشار تزریق (مگا پاسکال)	۸۰	۹۰	۱۰۰
فشار پشت تزریق (مگا پاسکال)	۴۰	۶۰	۸۰
زمان فشار پشت تزریق (ثانیه)	۱	۲/۵	۴

جدول ۲- شکل کلی طراحی آزمایش با آرایه متعامد L9

شماره آزمایش	الف	ب	ج	د
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

به مخلوط افزوده شدند و پلیمریزاسیون در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت ادامه یافت. پس از پایان واکنش مخلوط در متانول رسوب داده شده و چندین مرتبه با استفاده از متانول شسته شد. رسوب به دست آمده به صورت گرانول بوده و در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  در آون و تحت شرایط خلاء خشک شد.

#### آماده سازی نمونه های نانوکامپوزیت

قبل از اختلاط ذوبی مواد اولیه (پلی متیل متاکریلات و نانوذره های گرافن اکسید) در آون و در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شده و سپس مقادیر مورد نظر از نانوذره ها با گرانول های پلی متیل متاکریلات توسط یک اکسترودر دو مارپیچ در سرعت  $250$  دور بر دقیقه و دمای ذوب  $200^{\circ}\text{C}$  مخلوط شد و ترکیب یکنواختی به دست آمد. فرایند خشک کردن برای گرانول های به دست آمده در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت تکرار شد. در ادامه، نمونه های نانوکامپوزیت با ذوب کردن گرانول های مخلوط شده با استفاده از یک دستگاه قالب گیری تزریقی بر اساس استاندارد ASTM:D638-10 ساخته شدند.

#### طراحی ناگوچی

طراحی آزمایش بر پایه آرایه متعامد مناسب با استفاده از روش ناگوچی انجام شد. درصد نانوذره، فشار تزریق، فشار پشت تزریق و زمان فشار پشت تزریق به عنوان فاکتورهای کنترل و سطح های آن ها در جدول ۱ آرایه شده است. پارامترهای ثابت برای قالب گیری تزریقی نمونه ها

مولکولی  $70000$  گرم بر مول، سولفوریک اسید ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )، فسفریک اسید ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )، آمونیوم نیترات ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )، پرمنگنات پتاسیم ( $\text{KMnO}_4$ )، آب اکسیژنه ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) و هیدروژن کلرید ( $\text{HCl}$ ) از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. پودر گرافیت با اندازه زیر  $20$  میکرومتر (Graphite) از شرکت Aldrich خریداری شد. به منظور اختلاط بهتر فاز زمینه و فاز تقویت کننده از پلیمر PMMA-IH830 مناسب برای عملیات تزریق پلاستیک، با وزن ویژه  $1/18 \text{ g/cm}^3$  فراورده شرکت LG Chemical کره به عنوان شبکه پلیمری استفاده شد.

#### روش های آزمایشگاهی

##### سنتر نانو ذره گرافن اکسید

پودر گرافیت (۵ گرم) به مخلوطی از سولفوریک اسید (۱۰۰ میلی لیتر) و فسفریک اسید (۱۲ میلی لیتر) در یک حمام یخ صفر درجه در شرایط هم زدن، به آهستگی افزوده شد. سپس آمونیوم نیترات (۲/۵ گرم)، به طور آهسته و در مدت نیم ساعت به این مخلوط افزوده شد. در ادامه، پودر پتاسیم پرمنگنات (۲۰ گرم) به صورت خیلی آهسته و به تدریج در مدت یک ساعت به این مخلوط در دمای زیر  $5^{\circ}\text{C}$  افزوده شد. سپس، مخلوط به مدت ۲ ساعت دیگر نیز مورد هم زدن در دمای زیر  $5^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت که در این مرحله رنگ مخلوط، سیاه رنگ می باشد. سپس دمای مخلوط تا  $40^{\circ}\text{C}$  افزایش یافت و به مدت ۱ ساعت در شرایط هم زدن، همگن شد که در این مرحله رنگ محلول به سبز لجنی تغییر می کند. دمای مخلوط تا  $98^{\circ}\text{C}$  درجه افزایش یافته و مجدداً به مدت ۱ ساعت مورد هم زدن قرار گرفت که در این مرحله، رنگ محلول از سبز لجنی به قهوه ای سوخته تغییر می یابد. پس از آن، محلول مورد نظر، قطره قطره به آب مقطر یخ زده با حجم  $400$  میلی لیتر افزوده شد پس از گذشت ۵ دقیقه از این مرحله،  $15$  میلی لیتر محلول آب اکسیژنه به آن افزوده شد. سرانجام، محلول مورد نظر، سانتریفیوژ شده و ۴ مرتبه با آب یونی زدایی شده شستشو داده شد، سپس یک مرتبه نیز با هیدروکلریک اسید ۵ درصد شستشو داده شده و سرانجام، ۲ مرتبه دیگر نیز عمل شستشو با آب یونی زدایی شده تکرار شد نمونه ای به دست آمده در آون در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت تحت خلاء قرار گرفته و خشک شد [۱۰].

##### آماده سازی نانوذره های اصلاح شده به روش پلیمریزاسیون درجا

برای اصلاح نانوذره ها با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا، گرافن اکسید (۵ گرم) تهیه شده در حلال DMF (۵۰ میلی لیتر) با استفاده از همزن فراصوت پراکنده شده و سپس مونومر متیل متاکریلات (۲۰ میلی لیتر)، AIBN (۱ درصد وزنی)، PEG (۱ گرم)

جدول ۳- آزمایش های طراحی شده در شرایط تعریف شده

نمونه	نانوذره (درصد وزنی)	فشار تزریق (مگا پاسکال)	فشار پشت تزریق (مگا پاسکال)	زمان فشار پشت تزریق (ثانیه)
M1	۰	۸۰	۴۰	۱
M2	۰	۹۰	۶۰	۲/۵
M3	۰	۱۰۰	۸۰	۴
C1	۲	۸۰	۴۰	۴
C2	۲	۹۰	۶۰	۱
C3	۲	۱۰۰	۸۰	۲/۵
C4	۴	۸۰	۴۰	۲/۵
C5	۴	۹۰	۶۰	۴
C6	۴	۱۰۰	۸۰	۱

شکسته شده و برای آنالیز فرستاده شد. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت های تهیه شده با فناوری آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) توسط دستگاه L9 طراحی شدند که شکل کلی آن در جدول ۲ نشان داده شده است. آزمایش های طراحی شده بر اساس پارامترهای مورد نظر در جدول ۳ نشان داده شده اند.

#### دستگاه ها و شناسایی

اکسترودر دوماریچ ZSK-25 (Coperion Werner & Pfleiderer, Germany) برای اختلاط اولیه مواد مورد استفاده قرار گرفت. نمونه های مورد استفاده در این مطالعه توسط دستگاه تزریق پلاستیک NBM HXF-128 تزریق شدند. ویژگی های دستگاه مورد استفاده به این شرح است: نسبت L/D ماریچ ۲۱/۱ می باشد، قطر ماریچ ۳۷ میلی متر و بیشینه فشار تزریق ۱۹۶ مگاپاسکال می باشد. اندازه های قالب نیز بر اساس استاندارد ASTM D638 – Type I بوده است.

برای آزمون کشش، از دستگاه Santam STM-150 با بزرگنمایی عرضی ۰/۰۵ میلیمتر استفاده شد. نتیجه های آزمون کشش اطلاعات مفیدی در مورد ویژگی های مکانیکی نمونه ها می دهد و نتیجه های پایانی به صورت میانگین نتیجه های ۳ بار آزمایشی ارائه شد. برای انجام آزمون سختی، از دستگاه Rockwell hardness (Zwick/Roell, England) در دمای اتاق و با حداقل ۵ بار تکرار و از استاندارد ASTM D785 استفاده شد.

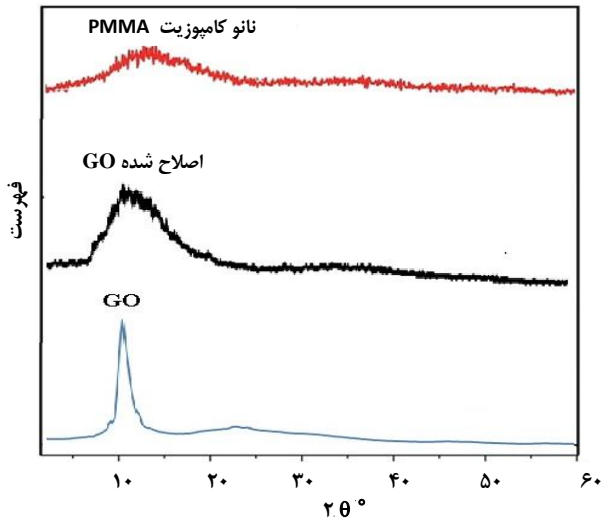
برای تایید اصلاح موفقیت آمیز نانوذره های، فناوری FT-IR با به کارگیری دستگاه Nexus-670 ساخته شده توسط Thermo Nicolet آمریکا مورد استفاده قرار گرفت. ریخت شناسی سطح و بررسی مقطع عرضی نانوذره های و همچنین نانوکامپوزیت های تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و با به کارگیری دستگاه HITACHI S-4160 مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور نمونه های تهیه شده با استفاده از قالب گیری تزریقی در نیتروژن مایع

#### نتیجه ها و بحث

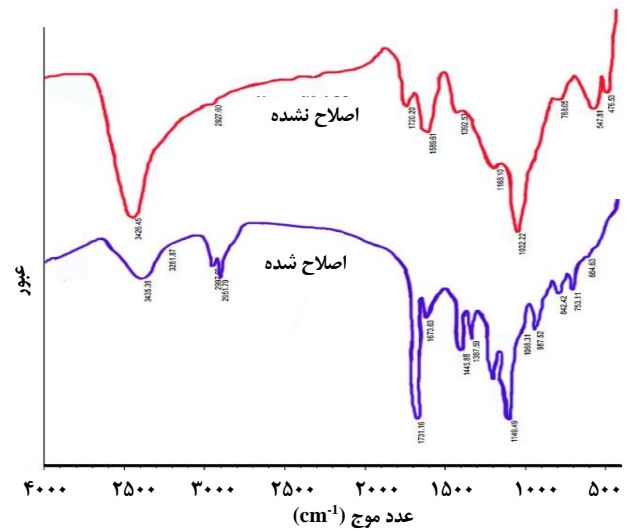
##### اصلاح گرافن اکسید

در این پژوهش روش پلیمریزاسیون در جای متیل متاکریلات به عنوان یک روش ساده و کارآمد برای اصلاح گرافن اکسید مورد استفاده قرار گرفت. پلی متیل متاکریلات در اطراف نانوذره ها تشکیل شده و به عنوان سازگار کننده ای مناسب در ماتریس پلی متیل متاکریلات مورد استفاده قرار گرفت. گرافن اکسید اصلاح شده چندین بار با حلال مناسب شسته شد و با مقایسه ی وزن ماده پیش از شستشو و پس از شستشو مشخص شد که برخی از زنجیره ها با پیوندهای کووالانسی به سطح نانو ذره متصل شده اند. کیفیت اصلاح با فناوری های FT-IR، XRD، FESEM مورد مطالعه قرار گرفت.

طیف های FT-IR مربوط به گرافن اکسید اصلاح نشده و اصلاح شده برای بررسی تفاوت های موجود و اثبات اصلاح موفقیت آمیز مقایسه شدند. طیف های مربوطه در شکل ۱ نشان داده شده اند. در طیف گرافن اکسید اصلاح نشده، پیک های  $3426\text{ cm}^{-1}$ ،  $1589\text{ cm}^{-1}$  و  $1032\text{ cm}^{-1}$  و  $650-1000\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی O-H، ارتعاشات کششی C=C، ارتعاشات کششی C-O و ارتعاشات خمشی پیوندهای C-H می باشد. در طیف مربوط به گرافن اکسید اصلاح شده، پیک های  $3435\text{ cm}^{-1}$ ،  $2997\text{ cm}^{-1}$ ،  $2951\text{ cm}^{-1}$  و  $1731\text{ cm}^{-1}$  و  $1149\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب متعلق به ارتعاشات کششی O-H، C-H آلیفاتیک، گروه کربونیل استری و ارتعاش کششی C-O می باشد که کاهش در شدت پیک O-H نشان دهنده ی کاهش این گروه است.



شکل ۲- الگوی XRD مشاهده شده برای گرافن اکسید، گرافن اکسید اصلاح شده و نانوکامپوزیت تهیه شده با ۲ درصد افزودنی



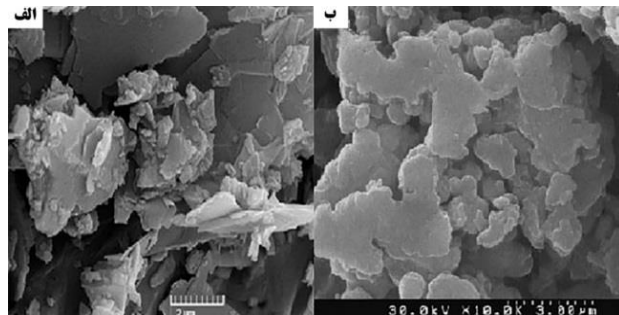
شکل ۱- طیف FT-IR به دست آمده از گرافن اکسید اصلاح نشده و اصلاح شده

### آنالیز XRD

طیف XRD مربوط به سه نمونه گرافن اکسید، گرافن اکسید اصلاح شده و کامپوزیت تهیه شده با گرافن اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. همان گونه که دیده می‌شود، گرافن اکسید پیک مشخصه‌ای در  $2\theta = 10$  نشان می‌دهد که حاکی از وجود ساختار منظم لایه‌ای در آن است، در صورتی که در گرافن اکسید اصلاح شده به دلیل افزایش فاصله بین صفحه‌های این پیک پهن‌تر شده است و نشان‌دهنده پخش مناسب پلی متیل متاکریلات تشکیل شده در اطراف صفحه‌های گرافنی است. الگوی دیده شده در نانوکامپوزیت تهیه شده بیش‌تر همانند الگوی پلی متیل متاکریلات آمورف است و نبود پیک تیز پراکندگی مناسب گرافن اکسید اصلاح شده در ماتریس پلیمری را اثبات می‌کند.

### آنالیز FESEM

برای بررسی و مطالعه تفاوت‌های موجود در گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده از FESEM استفاده شد. همانطور که در شکل ۳ مشخص است، گرافن اکسید اصلاح شده به طور کامل با پلیمر پوشیده شده است. علاوه بر این، از فناوری FESEM برای بررسی توزیع نانوذره‌ها افزوده شده به نانوکامپوزیت استفاده شد. که بدین منظور دو نمونه یکی پلی متیل متاکریلات بدون ماده افزودنی و کامپوزیت دارای ۲ درصد وزنی گرافن اکسید اصلاح شده (شکل ۴) مورد بررسی قرار گرفتند. همان گونه که از تصویرها مشخص است افزایش نانوذره‌ها به ماتریس به خوبی دیده می‌شود و پراکندگی خوبی در بین ذره‌ها دیده شده است که می‌تواند به دلیل ذره‌های اصلاح شده با پلیمری از جنس ماتریس باشد که باعث

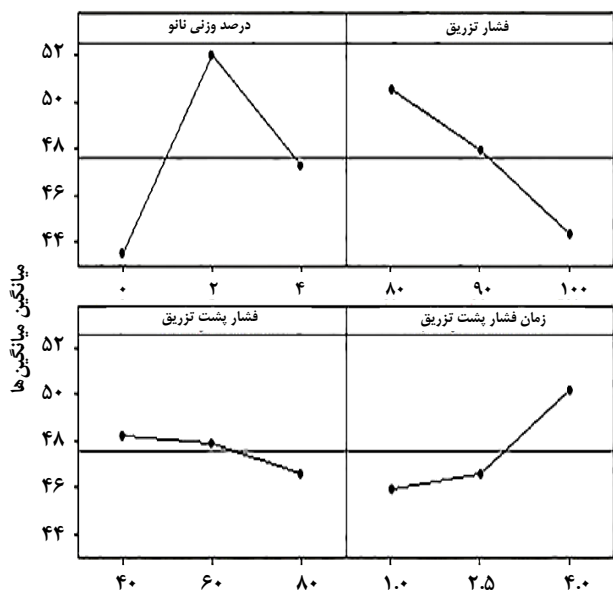


شکل ۳- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمده از (الف) گرافن اکسید و (ب) گرافن اکسید اصلاح شده

ایجاد پیوندهای بهتر بین نانو ذره و ماتریس شده و از تجمع ذره‌ها جلوگیری کرده است.

### آنالیز TGA

همان گونه که از ترموگرام‌های به دست آمده (شکل ۵) مشخص است، نمونه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده نسبت به پلی متیل متاکریلات خالص دارای پایداری گرمایی بالاتری هستند. به طوری که پلی متیل متاکریلات در حدود  $300^\circ\text{C}$  در یک مرحله آغاز به تخریب کرده و به تقریب به صورت کامل نمونه از بین می‌رود. ولی با افزودن ۲ درصد از گرافن اکسید اصلاح شده پیش از تخریب اصلی، تخریب جزئی در دماهای  $190^\circ\text{C}$  و  $290^\circ\text{C}$  دیده می‌شود. ولی تخریب اصلی حدود  $20^\circ\text{C}$  به سمت دماهای بالا منتقل می‌شود. این کاهش وزن برای نانوکامپوزیت دارای ۴ درصد وزنی از گرافن اکسید اصلاح شده در دمای  $350^\circ\text{C}$  آغاز می‌شود.



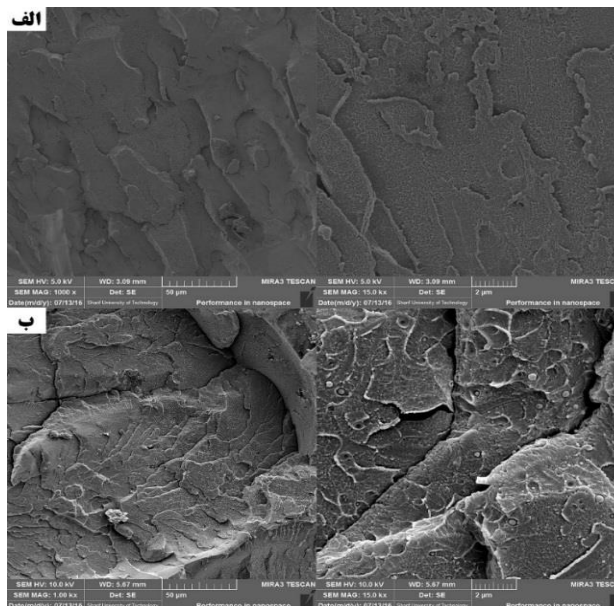
شکل ۶- نمودارهای ارزیابی تاگوجی نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون استحکام کششی

نتیجه‌های ارزیابی شده در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که از نتیجه‌های جدول مشخص است، با افزودن گرافن اکسید اصلاح شده به کامپوزیت، استحکام کششی آن نسبت به کامپوزیت بدون نانوذره افزایش یافته است، ولی با افزایش مقدار نانوذره از ۲ درصد (سطح متوسط) به مقدار ۴ درصد (سطح بالا) استحکام کششی کاهش یافته است که دلیل این امر می‌تواند وقوع تجمع در درصدهای بالا و نیز وجود فاصله بین نانو ذره و ماتریس باشد که در درصدهای بالاتر خود را نشان داده، بدین ترتیب سطح متوسط (۲ درصد) مقدار بهینه برای مقدار نانوذره افزوده شده تعیین شد.

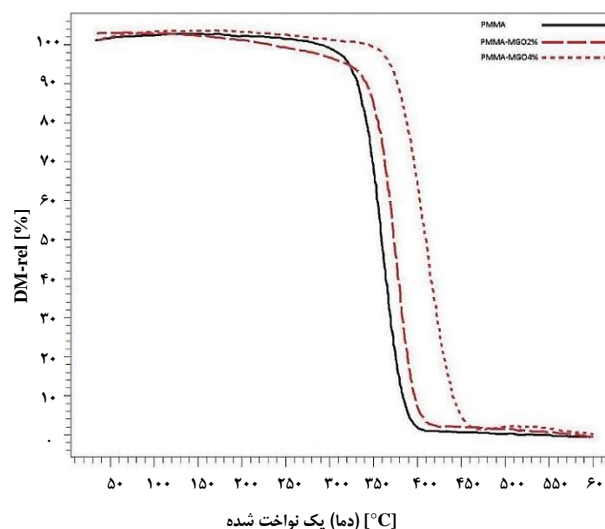
افزون بر این بر اساس تفسیر نتیجه‌ها با استفاده از آنالیز تاگوجی، سطح بهینه برای پارامترهای دیگر مانند فشار تزریق و فشار پشت تزریق برای نانوکامپوزیت‌ها سطح پایین و زمان فشار پشت تزریق سطح بالا بود. البته همان‌گونه که از آنالیز تاگوجی مشخص است، اثر فشار پشت تزریق در مقایسه با تأثیر فشار تزریق و زمان فشار پشت تزریق قابل چشم‌پوشی است و تأثیر چندانی بر استحکام کششی نداشته است.

#### نسبت سیگنال به نویز برای استحکام کششی

با توجه به نسبت سیگنال به نویز (S/N) های محاسبه شده (جدول ۵) که اهمیت اثر هر پارامتر را بر روی استحکام کششی نشان می‌دهد و با مقایسه‌ی کمینه و بیشینه سطح‌های پارامترها محاسبه شده است، می‌توان دید که درصد وزنی نانو ذره‌های گرافن اکسید اصلاح شده بیش‌ترین تأثیر را بر استحکام کششی داشته است و همچنین فشار تزریق، زمان فشار پشت تزریق و فشار پشت تزریق در رده‌های بعدی هستند.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی به دست آمده از (الف) نمونه بدون ماده افزودنی و (ب) نمونه دارای ۲٪ وزنی ماده افزودنی



شکل ۵- ترموگرام به دست آمده از پلی متیل متاکریلات بدون افزودنی، ۲٪ وزنی و ۴٪ وزنی از ماده افزودنی

#### ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده

برای مطالعه‌ی تأثیر پارامترهای مد نظر بر روی ویژگی‌های مکانیکی استحکام کششی، مدول، سختی و استحکام در برابر ضربه نانوکامپوزیت‌های تهیه شده مورد مطالعه قرار گرفتند. نتیجه‌های به‌دست آمده با استفاده از آنالیز تاگوجی بررسی شد.

#### استحکام کششی

نتیجه‌های مربوط به آنالیز استحکام کششی در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴ - نتیجه‌های به دست آمده از آزمون استحکام کششی (مگا پاسکال)

نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
استحکام کششی	۴۵/۴۵	۴۳/۱۵	۴۱/۸۸	۵۷/۹۴	۴۹/۷۳	۴۸/۳۵	۴۸/۲۵	۵۰/۷۸	۴۲/۶۵

جدول ۵ - نسبت سیگنال به نویزهای محاسبه شده برای استحکام کششی نمونه‌ها

سطح	نانوذره (درصد وزنی)	فشار تزریق (مگا پاسکال)	فشار پشت تزریق (مگا پاسکال)	زمان فشار پشت تزریق (ثانیه)
۱	۳۲/۷۶	۳۴/۰۳	۳۳/۶۵	۳۳/۲۳
۲	۳۴/۲۹	۳۳/۵۸	۳۳/۵۲	۳۳/۳۵
۳	۳۳/۴۶	۳۲/۹۱	۳۳/۳۵	۳۳/۹۴
دلتا	۱/۵۳	۱/۱۲	۰/۳۰	۰/۷۱
رتبه	۱	۲	۴	۳

جدول ۶ - مقدارهای محاسبه شده برای مدول الاستیک بر حسب مگا پاسکال

نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
مدول	۱/۶۹	۱/۷۳	۱/۷۸	۲/۲۵	۲/۲۱	۲/۲۸	۲/۱۵	۲/۱۸	۲/۱۹

#### مدول الاستیک

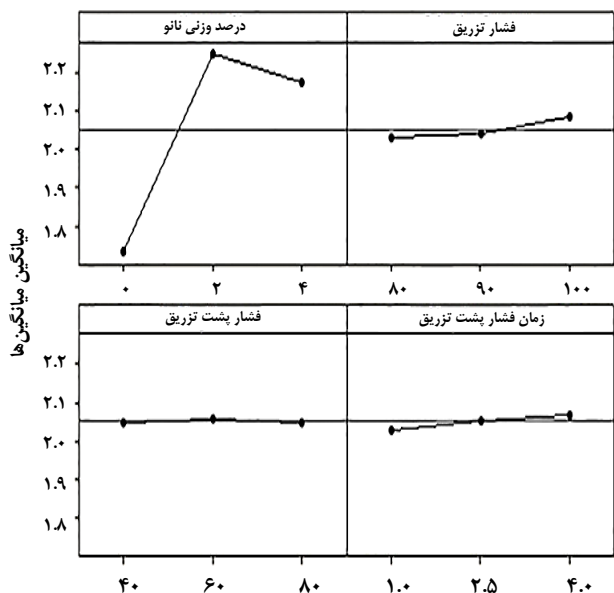
مقدارهای محاسبه شده برای مدول الاستیک در جدول ۶ نشان داده شده‌اند. تأثیر پارامترهای گوناگون بر روی مدول با استفاده از روش تاگوچی و نسبت سیگنال به نویز بیشتر بهتر ارزیابی شده‌اند. افزون بر این، درجه اهمیت هر پارامتر بر روی مدول نیز در جدول نشان داده شده است.

همان گونه که در شکل ۶ می‌توان دید، مدول الاستیک با افزایش مقدار نانو ذره از سطح پایین (۰ درصد) به سطح بالاتر، بهبود یافته است ولی با افزایش آن از سطح متوسط (۲ درصد) به سطح بالا (۴ درصد) مقداری کاهش یافته است و بدین ترتیب سطح متوسط به عنوان سطح بهینه تعیین شد. بر اساس آنالیز تاگوچی (شکل ۷)، مدول الاستیک به ترتیب در سطح بالا، سطح متوسط و سطح بالای پارامترهای فشار تزریق، فشار پشت تزریق و زمان فشار پشت تزریق بیشترین مقدار را داشته است.

رتبه‌ی درجه اهمیت هر پارامتر بر روی مدول الاستیک با مقایسه‌ی کمینه و بیشینه مقدار آن مشخص شده و در جدول ۷ نشان داده شده است. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده درصد وزنی نانو ذره افزوده شده بیشترین تأثیر را در مدول الاستیکی داشته است و پارامترهای فشار تزریق، زمان فشار پشت تزریق و فشار پشت تزریق به ترتیب در رده‌های بعدی درجه اهمیت قرار داشتند.

#### سختی

نتیجه‌های به دست آمده از انجام آزمون سختی در جدول ۸ نشان داده شده است. نمودارهای تاگوچی مربوط به نتیجه‌های به دست آمده نیز در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. بر این اساس سختی کامپوزیت با افزایش



شکل ۷ - نمودارهای ارزیابی تاگوچی نتیجه‌های حاصل از مدول الاستیک

مقدار نانو ذره از سطح پایین (۰ درصد) به مقدارهای بیش‌تر به شدت افزایش یافته است و نشان دهنده‌ی تأثیر زیاد این پارامتر بر سختی نانوکامپوزیت تهیه شده است، ولی با افزایش مقدار نانوذره از سطح متوسط (۲ درصد) به سطح بالا (۴ درصد) سختی تغییر محسوسی نکرده است. با این حال، سختی نانوکامپوزیت تهیه شده به صورت خیلی کم تحت تأثیر پارامترهای دیگر مانند فشار تزریق، فشار پشت تزریق و زمان فشار پشت تزریق قرار گرفته است.



جدول ۷ - نسبت سیگنال به نویزهای محاسبه شده برای مدول الاستیک نمونه‌ها

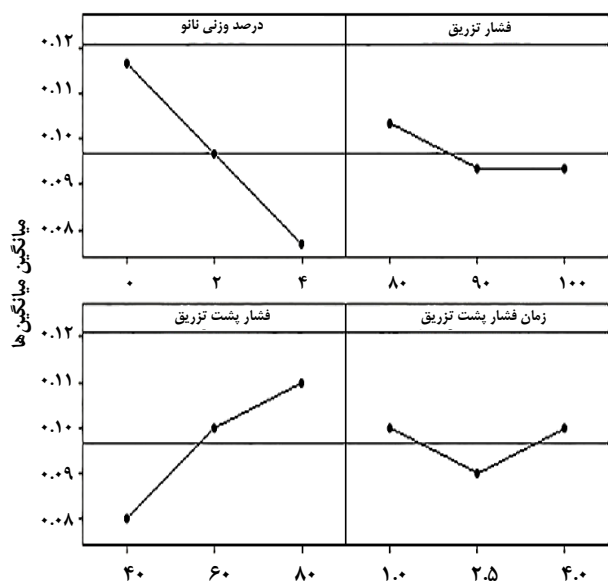
سطح	نانوذره (درصد وزنی)	فشار تزریق (مگا پاسکال)	فشار پشت تزریق (مگا پاسکال)	زمان فشار پشت تزریق (ثانیه)
۱	۴/۷۷	۶/۰۸	۶/۱۶	۶/۰۸
۲	۷/۰۳	۶/۱۳	۶/۲۰	۶/۱۸
۳	۶/۷۴	۶/۳۲	۶/۱۸	۶/۳۷
دلتا	۲/۲۵	۰/۲۴۲	۰/۰۴۳	۰/۱۸۹
رتبه	۱	۲	۴	۳

جدول ۸ - مقدارهای محاسبه شده برای سختی نمونه‌ها

نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
سختی	۵۹/۵۵	۵۷/۲	۶۳/۹	۸۶/۳۴	۹۵/۳	۸۵/۲۸	۸۵/۱۴	۸۷/۶	۸۶/۱۲

جدول ۹ - نسبت سیگنال به نویزهای محاسبه شده برای سختی نمونه‌ها

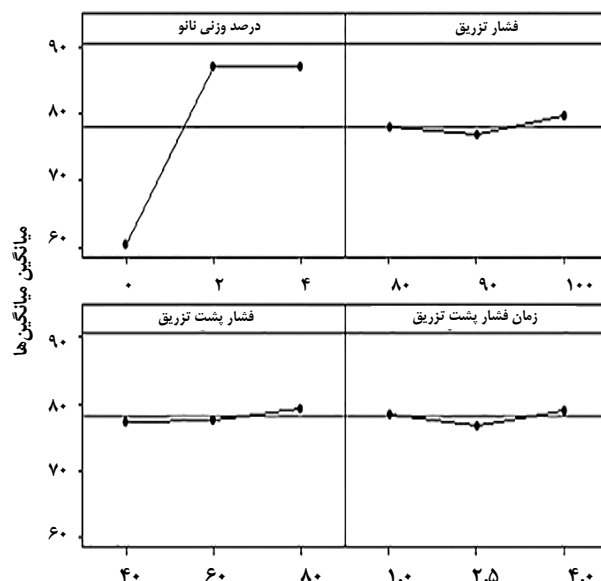
سطح	نانوذره (درصد وزنی)	فشار تزریق (مگا پاسکال)	فشار پشت تزریق (مگا پاسکال)	زمان فشار پشت تزریق (ثانیه)
۱	۳۵/۵۹	۳۷/۷۰	۳۷/۶۴	۳۷/۷۴
۲	۳۸/۸۰	۳۷/۵۶	۳۷/۶۲	۳۷/۵۴
۳	۳۸/۷۹	۳۷/۹۱	۳۷/۹۱	۳۷/۸۷
دلتا	۳/۲۱	۰/۳۶	۰/۲۹	۰/۳۱
رتبه	۱	۲	۴	۳



شکل ۸ - نمودارهای ارزیابی تاگوچی نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمون ضربه نمونه‌ها

آزمون ضربه

همان‌گونه که در منابع علمی به آن اشاره شده است و در آنالیز ضربه و تفسیر آن با روش تاگوچی به دست آمده است (شکل ۹) و (جدول ۱۰)، با افزوده نانو ذره‌ها به ساختار نانو کامپوزیت و شاید به دلیل ایجاد برخی نقطه‌های ضعیف در ماده و در محل ارتباط بین شبکه و نانو ذره، مقاومت در برابر ضربه کامپوزیت کاهش می‌یابد.



شکل ۸ - نمودارهای ارزیابی تاگوچی نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمون سختی نمونه‌ها

محاسبه سیگنال به نویز برای سختی

با توجه به مقدارهای S/N محاسبه شده که در جدول ۹ نشان داده شده‌اند و همانند آزمون‌های قبلی محاسبه شده است، مؤثرترین پارامتر در سختی نانو کامپوزیت‌ها درصد وزنی نانو ذره‌های بوده و فشار تزریق، زمان فشار پشت تزریق و فشار پشت تزریق در درجه‌های بعدی تأثیر گذاری بر روی سختی بوده‌اند.



جدول ۱۰ - مقادارهای محاسبه شده از آزمون ضربه برای نمونه ها

نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
ضربه	۰/۱۱	۰/۱۱	۰/۱۳	۰/۱۱	۰/۱۱	۰/۰۷	۰/۰۹	۰/۰۶	۰/۰۸

جدول ۱۰ - نسبت سیگنال به نویزهای محاسبه شده برای استحکام در برابر ضربه نمونه ها

سطح	نانوذره (درصد وزنی)	فشار تزیق (مگا پاسکال)	فشار پشت تزیق (مگا پاسکال)	زمان فشار پشت تزیق (ثانیه)
۱	-۱۸/۶۹	-۱۹/۷۵	-۲۲/۲۴	-۲۰/۰۹
۲	-۲۰/۴۸	-۲۰/۹۳	-۲۰/۰۹	-۲۱/۰۶
۳	-۲۲/۴۳	-۲۰/۹۲	-۱۹/۲۷	-۲۰/۴۴
دلتا	۳/۷۴	۱/۱۷	۲/۹۷	۰/۹۷
رتبه	۱	۳	۲	۴

### محاسبه سیگنال به نویز برای استحکام در برابر ضربه

با توجه به مقادارهای S/N محاسبه شده که در جدول ۱۱ نشان داده شده‌اند بالاترین استحکام به دست آمده در نانو کامپوزیت‌های به دست آمده در پایین‌ترین سطح (۰ درصد) درصد وزنی نانو ذره، پایین‌ترین سطح فشار تزیق (۸۰ مگا پاسکال)، بالاترین سطح فشار پشت تزیق (۸۰ مگا پاسکال) و پایین‌ترین سطح زمان فشار پشت تزیق (۱ ثانیه) می‌باشد. بدین ترتیب بر اساس درجه اهمیت، به ترتیب درصد وزنی نانوذره افزوده شده، فشار پشت تزیق، فشار تزیق و زمان فشار پشت تزیق در رده های اول تا چهارم بوده‌اند.

### نتیجه گیری

در این پژوهش تأثیر افزوده شدن نانوذره‌های اصلاح شده‌ی گرافن اکسید بر ویژگی‌های مکانیکی نانو کامپوزیت‌های پلی متیل متاکریلات مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از شرایط گوناگون قالب‌گیری (فشار تزیق، فشار پشت تزیق و زمان فشار پشت تزیق) و همچنین مقدار درصد وزنی متفاوت از نانوذره‌ها استفاده شد. نتیجه‌ها با استفاده از روش تاگوچی مورد آنالیز قرار گرفتند. از فناوری FT-IR برای اثبات اصلاح موفقیت آمیز نانوذره‌ها گرافن اکسید استفاده شد. همچنین برای مطالعه ریخت‌شناسی نانوذره‌ها و نانو کامپوزیت‌های تهیه شده از روش FESEM استفاده شد. همان‌گونه که پیش‌تر به صورت دقیق تر توضیح داده شد، استحکام کششی، مدول الاستیک و سختی نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با افزوده شدن نانو ذره‌های گرافن اکسید اصلاح شده بهبود یافت. از سوی دیگر، در اکثر موارد مقدار نانو ذره افزوده شده

### مراجع

- [1] Sreeja R., John J., Aneesh P., Jayaraj M., *Linear and Nonlinear Optical Properties of Luminescent ZnO Nanoparticles Embedded in PMMA Matrix. Opt. Commun.* **283(14)**: 2908-2913 (2010).

مؤثرترین پارامتر تأثیر گذار در ویژگی‌های کامپوزیت بوده است. استحکام در برابر ضربه‌ی نانو کامپوزیت‌های تهیه شده کاهش یافت. بدین ترتیب بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، استحکام کششی در مقدار ۲ درصد وزنی نانوذره‌ها، فشار پشت تزیق ۴۰ و فشار تزیق ۶۰ مگا پاسکال و زمان فشار پشت تزیق ۴ ثانیه در بیشترین مقدار خود بوده است. مدول الاستیکی اندازه گیری شده برای نمونه ها نیز با افزایش مقدار نانوذره افزایش یافت، ولی بیش‌ترین مقدار به دست آمده در ۲ درصد وزنی بود، همچنین مدول الاستیکی با تغییر پارامترهای دیگر تغییر چندانی محسوس نمی‌کرده است. سختی نانو کامپوزیت ها نیز با افزایش مقدار نانوذره افزایش یافته که البته تغییر محسوس در هنگام افزایش مقدار نانوذره از ۲ به ۴ درصد وزنی دیده نشد، همچنین، فشار تزیق، فشار پشت تزیق و زمان فشار پشت تزیق در سختی نمونه‌ها تأثیر چندانی محسوس نداشت. همچنین آزمون ضربه بر روی نمونه ها نشان داد که با افزایش مقدار نانوذره یعنی در ۴ درصد وزنی و افزایش فشار تزیق یعنی در ۱۰۰ مگا پاسکال استحکام در برابر ضربه کاهش یافته و کم‌ترین مقدار را داشته است. افزون بر این، در فشار پشت تزیق ۸۰ مگا پاسکال و زمان فشار پشت تزیق ۱ ثانیه نیز نمونه ها بیش‌ترین فشار در برابر ضربه را داشته اند.

### قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه ارومیه صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۱۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۲۵

- [2] Kiziltas E.E., Kiziltas A., Bollin S.C., Gardner D.J., Preparation and Characterization of Transparent PMMA–cellulose-based Nanocomposites. *Carbohydr. Polym.* **127**: 381-389 (2015).
- [3] Ou Y., Yang F., Yu Z.Z., A New Conception on the Toughness of Nylon 6/Silica Nanocomposite Prepared via in situ Polymerization. *J. Polym. Sci. Part. B. Polym. Phys.* **36**(5): 789-795 (1998).
- [4] Yuchun O., Feng Y., Jin C., Interfacial Interaction and Mechanical Properties of Nylon 6-Potassium Titanate Composites Prepared by in-situ Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **64**(12): 2317-2322 (1997).
- [5] Zhang M.Q., Rong M.Z., Friedrich K., "Handbook of Organic-inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites". American Scientific Publishers, Michigan (2003).
- [6] Posthumus W., Magusin P.J., Brokken-Zijp J.C.M., Tinnemans A., Van der Linde R. Surface Modification of Oxidic Nanoparticles using 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane. *J. Colloid. Interface. Sci.* **269**(1): 109-116 (2004).
- [7] Jiao C.M., Wang Z.Z., Chen X.L., Hu Y., Synthesis of a Magnesium/Aluminum/Iron Layered Double Hydroxide and Its Flammability Characteristics in Halogen-free, Flame-retardant Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **107**(4): 2626-2631 (2008).
- [8] Liu H., Yi J., Polystyrene/Magnesium Hydroxide Nanocomposite Particles Prepared by Surface-initiated in-situ Polymerization. *Appl. Surf. Sci.* **255**(11): 5714-5720 (2009).
- [9] Wang Y., Zhang X., Yan J., Xiao Y., Lang M., Surface Modification of Hydroxyapatite with Poly(methyl methacrylate) via Surface-initiated ATRP. *Appl. Surf. Sci.* **257**(14): 6233-6238 (2011).
- [10] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **22**(35): 3906-3924 (2010).
- [11] Gonçalves G., Marques P.A.A.P., Barros-Timmons A., Bdkin I., Singh M.K., Emami N., Grácio J., Graphene Oxide Modified with PMMA via ATRP as a Reinforcement Filler. *J. Mater. Chem.* **20**(44): 9927-9934 (2010).
- [12] Vallés C., Kinloch I.A., Young R.J., Wilson N.R., Rourke J.P. Graphene Oxide and Base-washed Graphene Oxide as Reinforcements in PMMA Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **88**: 158-164 (2013).
- [13] Tripathi S.N., Saini P., Gupta D., Choudhary V., Electrical and Mechanical Properties of PMMA/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites Prepared via in situ Polymerization. *J. Mater. Sci.* **48**(18): 6223-6232 (2013).
- [14] Kuila T., Bose S., Khanra P., Kim N.H., Rhee K.Y., Lee J.H., Characterization and Properties of in situ Emulsion Polymerized Poly(methyl methacrylate)/Graphene Nanocomposites. *Compos. Part. A. Appl. Sci. Manuf.* **42**(11): 1856-1861 (2011).
- [15] Li Y.L., Kuan C.F., Chen C.H., Kuan H.C., Yip M.C., Chiu S.L., Chiang C.L., Preparation, Thermal Stability and Electrical Properties of PMMA/Functionalized Graphene Oxide Nanosheets Composites. *Mater. Chem. Phys.* **134**(2): 677-685 (2012).