



Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Investigation of the Effect of Poly(vinyl chloride)-*g*-Poly(butyl acrylate) Brush Copolymer as Plasticizer on the Performance of the Poly(vinyl chloride) Films

Pouyeh Mehrabi¹, Maral Ghahramani^{1*}, Ahmad Reza Bahramian²¹ Polymer Reaction Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran² Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

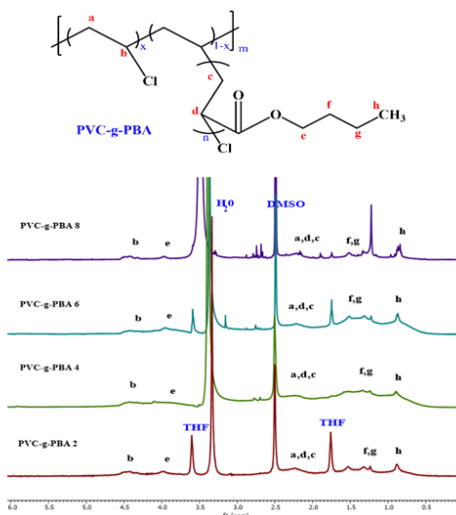
ARTICLE INFO

Received 2025-07-09
Accepted 2025-08-11
Available online 2025-09-29
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Poly(vinyl chloride)
Poly(butyl acrylate)
Controlled radical polymerization
Plasticizer
Copolymer

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: This study investigates the effect of poly(butyl acrylate) (PBA)-based polymeric plasticizers on the performance of poly(vinyl chloride) (PVC) films. The main objectives were the synthesis and evaluation of graft copolymer plasticizers, PVC-g-PBA, with varying PBA chain lengths, and the examination of their impact on the microstructure, mechanical properties, and stability of PVC films.

Research approach: PBA chains with different molar percentages (40–80%) were grafted onto PVC chains via atom transfer radical polymerization (ATRP). The microstructures of the synthesized copolymers were confirmed using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR). These copolymers were then used as plasticizers (at 22 wt%) in the preparation of PVC films. The mechanical properties (tensile strength and elongation at break), morphology (via wide-angle X-ray diffraction (WAXD)), plasticizer stability in the PVC matrix (extraction test), and thermomechanical behavior (via dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)) were evaluated.

Main results: Increasing the molar percentage of PBA in the copolymers reduced the yield stress from 53 to 10 MPa, while significantly increasing the elongation at break from 9% to 162%, indicating enhanced flexibility of the PVC films. WAXD results revealed that at lower PBA contents (up to 63%), chain ordering improved, whereas higher PBA incorporation (73%) led to a notable reduction in crystallinity due to the amorphous nature of PBA. The extraction test confirmed the high stability of the synthesized plasticizers in the PVC matrix after 24 hours. DMTA analysis indicated shifts in the glass transition temperature between phases as the PBA content increased. Compared to the conventional plasticizer dioctyl phthalate (DOP), the synthesized plasticizers exhibited superior mechanical performance and are proposed as a highly stable alternative for PVC applications.

* Corresponding author: maral.ghahramani@modares.ac.ir



نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی-پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

بررسی اثر کوپلیمر شانه‌ای پلی (وینیل کلرید) - پیوند - پلی (بوتیل آکریلات) به عنوان نرم کننده بر عملکرد فیلم - های پلی (وینیل کلرید)

پویه محرابی^۱، مارال قهرمانی^{۱*}، احمد رضا بهرامیان^۲

^۱ گروه مهندسی پلیمر یازاسیون، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

^۲ گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: این پژوهش به بررسی اثر نرم کننده‌های پلیمری بر پایه پلی (بوتیل آکریلات) (PBA) بر عملکرد فیلم‌های پلی (وینیل کلرید) (PVC) پرداخته است. هدف اصلی، سنتز و ارزیابی نرم کننده‌های کوپلیمر شانه‌ای PVC-g-PBA با زنجیره‌های PBA با طول‌های مختلف و بررسی تأثیر آن‌ها بر ریزساختار، خواص مکانیکی و پایداری فیلم‌های PVC بوده است.

روش تحقیق: زنجیره‌های PBA با درصدهای مولی مختلف (۴۰ تا ۸۰ درصد) از طریق پلیمری شدن رادیکالی کنترل شده به روش انتقال اتم (ATRP) به زنجیره‌های PVC پیوند زده شدند. ریزساختار کوپلیمرهای سنتز شده با استفاده از طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون (¹H-NMR) تأیید شد. سپس، این کوپلیمرها به عنوان نرم کننده (با درصد وزنی ۲۲٪) در ساخت فیلم‌های PVC استفاده شدند. خواص مکانیکی (تنش تسلیم و کرنش شکست)، مورفولوژی (به کمک آزمون پراش پرتو ایکس (WAXD))، پایداری نرم کننده در ماتریس PVC (آزمون استخراج) و رفتار حرارتی-دینامیکی (به کمک آزمون دینامیکی-مکانیکی حرارتی (DMTA)) مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج اصلی: افزایش درصد مولی PBA در کوپلیمرها منجر به کاهش تنش تسلیم از ۵۳ به ۱۰ مگاپاسکال و افزایش چشمگیر کرنش شکست از ۹ به ۱۶۲٪ شد، که نشان‌دهنده بهبود انعطاف‌پذیری فیلم‌های PVC است. نتایج WAXD نشان داد که با افزایش درصد مولی PBA (تا ۶۳٪)، نظم زنجیره‌ها افزایش یافته، اما در درصدهای بالاتر (۷۳٪)، بلورینگی کاهش می‌یابد که ناشی از ماهیت آمورف PBA است. آزمون استخراج، پایداری بالای نرم کننده‌های سنتز شده در ماتریس PVC را پس از ۲۴ ساعت تأیید کرد. تحلیل DMTA نشان‌دهنده تغییر دمای انتقال شیشه‌ای بین فازها با افزایش ترکیب درصد PBA بود. نرم کننده‌های سنتز شده در مقایسه با نرم کننده متداول DOP، عملکرد مکانیکی بهتری داشته و به عنوان جایگزینی مناسب با پایداری بالا در ماتریس PVC پیشنهاد شدند.

کلیدواژه‌ها

پلی (وینیل کلرید)

پلی (بوتیل آکریلات)

پلیمری شدن رادیکالی کنترل شده

نرم کننده

کوپلیمر

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۴/۰۳/۱۸

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۴/۲۱

دسترس آنلاین: ۱۴۰۴/۰۷/۰۷

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

* نویسنده مسئول: maral.ghahramani@modares.ac.ir

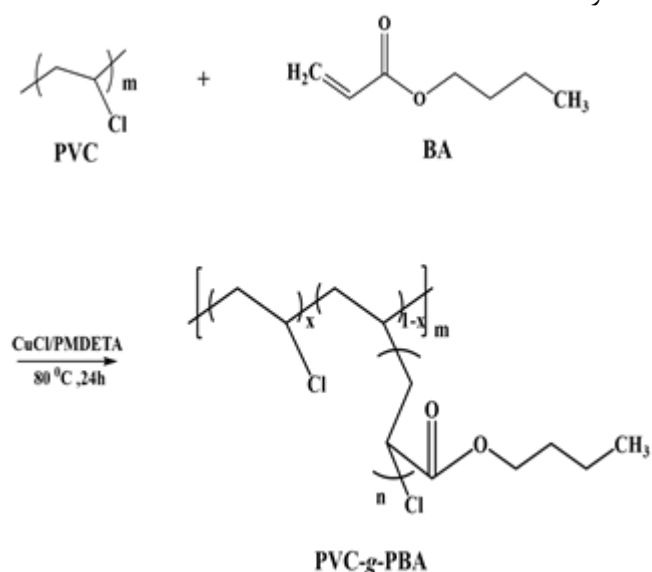
کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان. این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

پلی(وینیل کلرید) (Poly(vinyl chloride) (PVC)) یکی از پلیمرهای پر مصرف در مصالح ساختمانی، تجهیزات پزشکی [۱، ۲] مانند کیسه‌های تزریق، لوله‌های تزریق، کیسه‌های دیالیز، لوله‌های انعطاف پذیر، بسته بندی مواد غذایی، پوشاک و اسباب بازی ها است [۳]. حضور اتم‌های کلر قطبی در ساختار PVC خالص، تحرک زنجیره PVC را در دمای اتاق سخت و استفاده از PVC خالص را محدود می‌سازد [۴]. این محدودیت با بهره گیری از نرم کننده‌ها و تثبیت کننده‌های حرارتی برطرف می‌شود [۵]. نرم کننده نه تنها یک کمک فرایند، بلکه جزء کلیدی در تعیین عملکرد و کاربرد PVC محسوب می‌شود [۶]. فتالات‌ها یکی از نرم کننده‌های رایج مورد استفاده در ساخت فیلم‌های PVC هستند. دی‌اکتیل فتالات (Dioctyl phthalate (DOP))، به عنوان متداول ترین نرم کننده PVC شناخته می‌شود، اما این ماده سمی بوده و به مرور از بستر PVC به محیط اطراف مهاجرت می‌کند و موجب از دست رفتن خواص محصول مبتنی بر PVC در طول زمان می‌شود [۷، ۸]. محققان به دنبال جایگزین کردن نرم کننده‌های بدون فتالات به ویژه در محصولات مربوط به کودکان مانند اسباب بازی‌ها و همچنین کاربردهای پزشکی هستند. نرم کننده‌های پلیمری به دلیل دارا بودن وزن‌های مولکولی بالا، از قابلیت مهاجرت کم تر و ماندگاری بیشتری برخوردار هستند. پلیمرها با دمای انتقال شیشه‌ای (Glass transition temperature (T_g)) کمتر از دمای محیط، مانند پلی‌کاپرولاکتون (PCL) و پلی(بوتیل آکریلات) (Poly(butyl acrylate) (PBA))، می‌توانند به منظور سنتز و طراحی نرم کننده‌های پلیمری برای فیلم‌های PVC مورد استفاده قرار گیرند. سان (Sun) و همکاران [۹] کوپلیمرهای قطعه‌ای PVC-b-PCL را به کمک روش پلیمری شدن رادیکالی کنترل شده سنتز کرده و اثر آن‌ها را به عنوان نرم کننده بر عملکرد فیلم‌های PVC مورد بررسی قرار داده‌اند. نرم کننده‌های سنتز شده موجب افزایش انعطاف پذیری فیلم‌های PVC در حد قابل قبولی شدند، در حالی که در طول زمان هیچ گونه استخراج نرم کننده از ماتریس PVC مشاهده نشد. چالش تحقیق مذکور، نیاز به سنتز کوپلیمرهای ذکر شده در راکتورهای تحت فشار و تغییر شرایط پلیمری شدن PVC بود. در تحقیق دیگری [۱۰]، کوپلیمرهای شانه‌ای PVC-g-PCL به کمک توالی پلیمری شدن حلقه گشا و پلیمری شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) سنتز شدند. برای این منظور ابتدا، پلیمر پلی(هیدروکسی اتیل اکریلات) (PHEA) به کمک روش ATRP بر زنجیره PVC پیوند زده شد، در ادامه PCL به کمک روش پلیمری شدن حلقه گشا و روش پیوند زنی-از (grafting-from) بر زنجیره PVC پیوند زده شد. به عبارتی، گروه‌های هیدروکسیل زنجیره PHEA به عنوان نقاط آغاز برای پلیمری شدن PCL مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج این تحقیق نیز حاکی از اثر نرم کنندگی مناسب کوپلیمرهای شانه‌ای PVC-g-PCL بر فیلم‌های PVC و عدم استخراج آن‌ها بود. ماچو (Macho) و همکاران [۱۱] با افزودن کومونومر بوتیل اکریلات حین سنتز وینیل کلرید، کوپلیمرهای P(VC-co-BA) را سنتز کرده‌اند. در تحقیق مذکور، PBA نقش موثری در نرم کنندگی فیلم‌های PVC ایفا کرده است. کولهو (Coelho) [۱۲] و همکاران کوپلیمرهای قطعه‌ای PVC-b-PBA-b-PVC را به کمک روش پلیمری شدن

رادیکالی انتقال اتم (ATRP) سنتز کرده‌اند. برای این منظور، ابتدا ماکروآغازگر دو سر عامل دار PBA سنتز شده و سپس پلیمری شدن مونومر وینیل کلرید در حضور این ماکروآغازگر صورت گرفته است. عملکرد کوپلیمرهای سنتز شده با DOP در فیلم‌های PVC مقایسه شد. وبر (Veber) [۷] و همکاران به منظور سنتز پلیمرهای شانه‌ای PVC-g-PBA ابتدا عامل نیتروکسید را به کمک واکنش کلیک بر زنجیره PVC پیوند زدند و سپس پلیمری شدن مونومر BA از زنجیره PVC به کمک روش پیوند زنی-از و روش پلیمری شدن رادیکالی با حدواسط نیتروکسید (NMP) انجام شده است. کوپلیمرهای حاصل به عنوان نرم کننده در فیلم‌های PVC مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در تحقیقات دیگری [۱۳] در این حوزه نیز به نقش موثر PBA به عنوان نرم کننده در فیلم‌های PVC اشاره شده است.

در این تحقیق، PBA با طول زنجیره‌های مختلف طی یک مرحله و به صورت مستقیم به کمک روش ATRP بر زنجیره PVC پیوند زده شد. پس از شناسایی ساختار کوپلیمرهای سنتز شده توسط آزمون‌های طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$)، در ادامه از کوپلیمرهای پیوندی سنتز شده به عنوان نرم کننده در ساخت فیلم‌های PVC استفاده شد. اثر طول زنجیره PBA در کوپلیمرهای پیوندی PVC-g-PBA بر خواص مکانیکی، مورفولوژی، دمای انتقال شیشه‌ای و همچنین میزان استخراج نرم کننده از فیلم‌های PVC/PVC-g-PBA مورد مطالعه قرار گرفت. در طرح ۱ مراحل سنتز کوپلیمر شانه‌ای PVC-g-PBA ارائه شده است.



طرح ۱ مراحل سنتز کوپلیمر شانه‌ای PVC-g-PBA

Scheme 1 Steps for synthesis of PVC-g-PBA graft-copolymer

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد

در این پژوهش از پلی(وینیل کلرید) (PVC) (شرکت پتروشیمی بندرامام با وزن مولکولی ۸۱۰۰۰ g/mol، درصد خلوص ۹۶٪، بوتیل آکریلات (BA) (شرکت مرک (Merck)، درصد خلوص ۹۶٪ و ان متیل ۲-پیرولیدون (NMP) (ساخت شرکت Merck، درصد خلوص ۹۸٪، متانول (MeOH) (شرکت مجللی، با درصد خلوص ۹۹٪، N''', N'', N', N, N -

ظرف درب بسته ریخته شده و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد تا محلول یکنواخت آماده شود. سپس، محلول درون پتری دیش ریخته شده و زیر هود به مدت ۲ روز قرار داده شد تا خشک شود. پس از آن، فیلم تهیه شده ۲۴ ساعت درون گرم خانه معمولی در دمای ۸۰ °C و سپس در گرم خانه خلاء به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند [۹]. در این پژوهش، برای ارزیابی خواص فیزیکی مکانیکی، فیلم‌های نرم‌کننده سنتز شده با ضخامت حدود ۱ mm، از دستگاه کشش شرکت گوتچ (GOTECH) ساخت آمریکا، با سرعت کشش ۳۰ میلی‌متر بر دقیقه با استاندارد ASTM D882 استفاده شد. از طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون ((¹H-NMR) استفاده شد. Avance DRX 500 MHz Burker (Dimethyl sulfoxide (DMSO)) پلیمرها (حلال دی‌متیل سولفوکسید) استفاده شد. در طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)) از طیف‌سنج مدل فرونتیر (Frontier) ساخت شرکت پرکین المر (Perkin Elmer) آمریکا در محدوده اعداد امواج بین ۴۰۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ استفاده شد. تجزیه و تحلیل مکانیکی دینامیکی حرارتی یا به اختصار DMTA برای مطالعه رفتار گرانش و کشسان پلیمرها بسیار مفید است. این رویکرد می‌تواند برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای ماده و همچنین برای شناسایی انتقال‌های مربوط به سایر حرکات مولکولی استفاده شود. در این تحقیق، از دستگاه مترلر تولدو (METTLER TOLEDO) استفاده شده است. آزمون در فرکانس ۱ هرتز در محدوده دمایی ۱۰۰ °C- تا ۱۰۰ °C با سرعت ۵ °C/min انجام شد. پراش پرتو ایکس (X-Ray diffraction analysis (XRD)) روشی پرکاربرد برای شناسایی و تعیین فاز مواد بلوری و همچنین تعیین مورفولوژی پلیمرها است. این آزمون با استفاده از دستگاه اکسپرت (X PERT MPD) از شرکت فیلیپس ساخت کشور هلند در محدوده زاویه (θ) بین ۵ تا ۸۰ درجه انجام شد.

آزمون استخراج برای بررسی میزان مهاجرت نرم‌کننده از فیلم ساخته‌شده PVC/PVC-g-PBA و PVC/DOP به کمک آزمون FT-IR انجام شد. برای انجام آزمون استخراج، ابتدا مقدار ۰/۲ گرم فیلم‌های PVC/DOP و PVC/PVC-g-PBA در ظرف درب بسته قرار داده شد و ۵ میلی‌لیتر نرمال هگزان (محیط استخراج) و ۰/۲ گرم HDI (معادل ۰/۱۹ میلی‌لیتر) به عنوان مرجع اندازه‌گیری اضافه شد. به منظور فراهم کردن شرایط استخراج بهتر برای نرم‌کننده‌ها، هریک از محلول‌ها تحت هم‌زدن قرار گرفتند. استخراج نرم‌کننده از فیلم‌های تهیه‌شده در زمان‌های ۰ و ۱۵۰ و ۱۴۴۰ دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور، در زمان‌های مشخص شده دو قطره از محلول برداشته و روی قرص برومیدپتاسیم (Potassium bromide (KBr)) ریخته شد. پس از خشک شدن، نمونه‌ها تحت آزمون FT-IR قرار گرفته شدند [۹].

۳ بحث و نتایج

در سنتز PVC-g-PBA از روش ATRP، پیوندزنی PBA با طول‌های مختلف روی زنجیره PVC انجام شد. اتم‌های کلر در PVC به عنوان آغازگر در ATRP عمل و پلیمر PBA به طور مستقیم و طی یک مرحله روی پلیمر PVC پیوند

پناتمیل‌دی‌اتیل‌تری‌آمین (PMDETA) (ساخت شرکت Merck با درصد خلوص ۹۹٪)، تتراهیدروفران (THF) (خریداری شده از شرکت Merck، درصد خلوص ۹۶٪) و کلریدمس (CuCl) (خریداری شده از شرکت سیگما آلدريج (Sigma-Aldrich)، قبل از استفاده خالص‌سازی شده است [۱۴]، درصد خلوص ۹۷٪) استفاده شد. به منظور خالص‌سازی مونومر، قبل از انجام پلیمری‌شدن، مونومر از ستون آلومینیوم‌اکسید (Al₂O₃) (ساخت شرکت Merck با درصد خلوص ۹۹٪) عبور داده شد. از نرمال هگزان ساخت شرکت قطران شیمی با درصد خلوص ۹۸٪ به منظور ارزیابی میزان استخراج نرم‌کننده از فیلم‌های PVC استفاده شد. دی‌اکتیل‌فتالات (DOP) ساخت شرکت روژان شیمی با درصد خلوص ۹۰٪ به عنوان نرم‌کننده استفاده شد. هگزامتیل‌دی‌ایزوسیانات (HDI) با درصد خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت Merck در انجام آزمون‌های استخراج استفاده شد.

۲-۲ سنتز کوپلیمرهای شانه‌ای PVC-g-PBA

PVC در N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) حل شد و کاتالیزور کلریدمس (I) (CuCl) تحت اتمسفر نیتروژن به آن افزوده شد. سپس ظرف واکنش مهر و موم شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. پس از سرد شدن مخلوط تا دمای محیط، مجدداً به مدت ۲۰ دقیقه تحت گاز نیتروژن قرار گرفت. در ادامه، مونومر BA با نسبت‌های مولی مختلف به سامانه افزوده شد و به دنبال آن سامانه تحت گاز نیتروژن قرار گرفت. سپس لیگاند PMDETA به محلول اضافه شد [۱۵-۱۷]. نسبت‌های مولی به کار رفته برای سنتز کوپلیمرها در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت هم‌زدن قرار گرفت. پس از اتمام پلیمری‌شدن، مخلوط تا دمای محیط سرد شده و در متانول رسوب داده شد. مرحله رسوب‌دهی در غیرحلال سه بار تکرار شد تا مونومرهای باقی‌مانده و ناخالصی‌ها به طور کامل حذف شوند. در نهایت، کوپلیمرهای خالص‌شده به مدت ۲۴ ساعت در خلأ و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند [۱۸]. بازده هریک از فرایندهای پلیمری‌شدن به کمک رابطه ۱ محاسبه شد.

$$f = \frac{M_p}{M_m + M_g} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه، M_p وزن نهایی پلیمر بعد از خالص‌سازی، M_m وزن اولیه مونومر و M_g وزن جامدات (کاتالیزور و ماکروآغازگر) موجود در واکنش هستند.

جدول ۱ مقادیر مواد استفاده‌شده به منظور سنتز کوپلیمرهای PVC-g-PBA

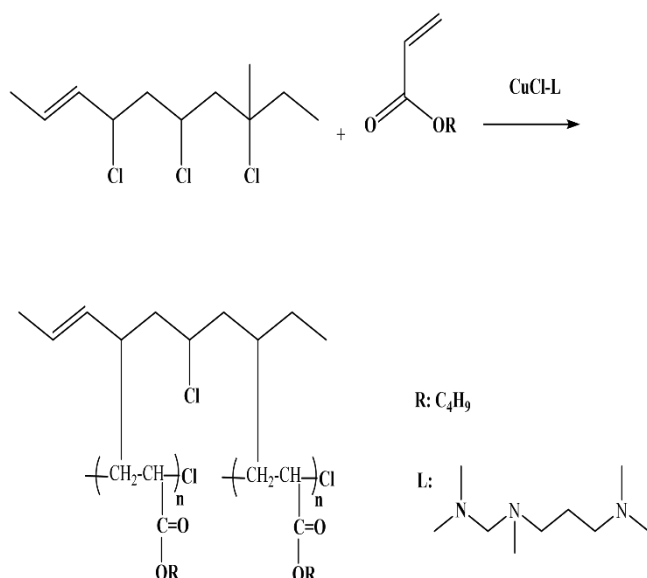
Table 1 Molar ratio of reaction ingredients used for synthesis of PVC-g-PBA copolymers

Molar ratio of reaction components * [Monomer]:[Catalyst]:[Ligand]	THF (ml)	PVC (g)	PMDETA (μl)	CuCl (g)	NMP (ml)	BA (ml)	Sample
55:1.71:1	30	0.5	40	0.01	4.5	2	PVC-g-PBA2
113:1.71:1	30	0.5	40	0.01	4.5	4	PVC-g-PBA4
173:1.71:1	30	0.5	40	0.01	4.5	6	PVC-g-PBA6
232:1.71:1	30	0.5	40	0.01	4.5	8	PVC-g-PBA8

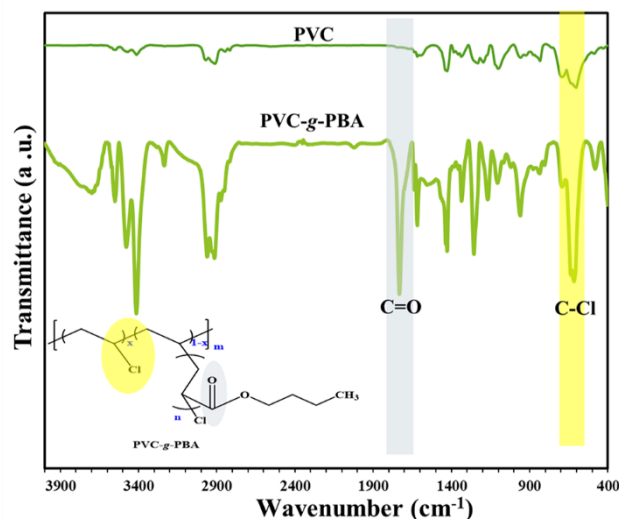
* مقدار مول PVC استفاده شده در تمامی واکنش‌ها ۱۰^{-۶} × ۶/۱۷ بوده است

۲-۳ دستگاه‌ها و روش‌ها

به منظور تهیه فیلم‌های PVC [۹]، مقدار ۰/۷ گرم PVC، ۱۰ میلی‌لیتر حلال THF و ۰/۲ گرم نرم‌کننده (DOP یا کوپلیمرهای PVC-g-PBA) در



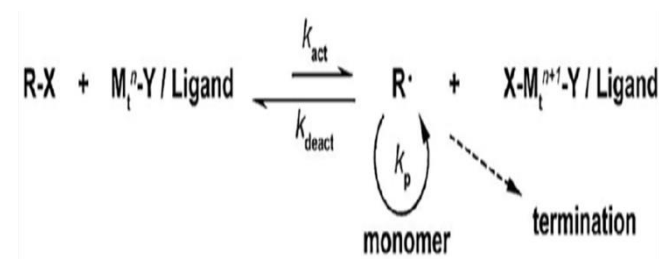
طرح ۳ تصویری از کلرهای PVC که در واکنش ATRP مشارکت می‌کنند [۲۲]
Scheme 3 An image of PVC chlorines which contribute in ATRP reaction [22]



شکل ۱ طیف FTIR پلیمر PVC و کوپلیمر PVC-g-PBA
Figure 1 FTIR spectra of PVC polymer and PVC-g-PBA copolymer

به‌منظور شناسایی نمونه‌های سنتز شده، از آزمون $^1\text{H-NMR}$ استفاده شد (شکل ۲). دو قله a، b مربوط به PVC هستند. قله b، مربوط به گروه CH-Cl و قله a مربوط به CH_2 در PVC است. قله b به‌علت نزدیکی به Cl در سمت میدان ضعیف قرار گرفته است [۲۳]. قله مشاهده‌شده در 0.9 ppm مربوط به هیدروژن با شماره h در پلیمر PBA است. قله در 3.4 ppm مربوط به H_2O حلال آزمون $^1\text{H-NMR}$ و قله در 2.5 ppm مربوط به DMSO است. DMSO حلالی است که در انجام آزمون $^1\text{H-NMR}$ از آن استفاده شد. هر کدام از قله‌ها به هیدروژن‌های مربوطه در ساختار PBA تخصیص و به‌کمک انتگرال‌گیری از سطح زیر قله‌ها (I_i)، درست بودن تخصیص قله‌ها تأیید شدند. درصد مولی پلیمر PBA در کوپلیمر PVC-g-PBA از رابطه (۲) به‌دست آورده شد (ϕ_{PBA}).

زده شد. در روش پلیمری‌شدن ATRP، گروه‌های آلکیل‌هالید (R-X) می‌توانند به‌عنوان آغازگر به‌منظور پلیمری‌شدن مونومرهای وینیلی مورد استفاده قرار بگیرند. سازوکار کلی واکنش ATRP در طرح ۲ نشان داده شده است.



طرح ۲ سازوکار پلیمری‌شدن ATRP [۱۹، ۲۰]
Scheme 2 Mechanism of ATRP polymerization [19, 20]

در این شکل، M_1^n فلز واسطه (M_1) با عدد اکسایش (n) پائین‌تر، در قالب یک کمپلکس با لیگاند (Ligand) به‌عنوان فعال‌کننده عمل می‌کند. این کمپلکس در واکنش فعال‌سازی با ثابت سرعت k_{act} منجر به تشکیل زنجیره‌ای با رادیکال آزاد ($\text{R}\cdot$) می‌شود. در ادامه، رادیکال ایجاد شده به‌عنوان آغازگر پلیمری‌شدن رادیکالی عمل کرده و واکنش رشد زنجیره پلیمر با ثابت سرعت رشد k_p پیش خواهد رفت. کمپلکس غیرفعال کننده X-M_1^{n+1} با Y/Ligand با ثابت سرعت غیرفعال‌سازی k_{deact} در چرخه بازگشت‌پذیر، زنجیره رادیکالی را غیرفعال کرده و از رشد سریع و واکنش‌های اختتام و انتقال نامطلوب جلوگیری کرده و منجر به کنترل شرایط پلیمری‌شدن می‌شود [۲۱]. این اختتام بازگشت‌پذیر منجر به کنترل وزن مولکولی پلیمرهای سنتز شده از روش پلیمری‌شدن‌های رادیکالی کنترل‌شده از جمله ATRP می‌شود و در نهایت منجر به تولید پلیمرهایی با وزن مولکولی کنترل‌شده و توزیع وزن مولکولی باریک می‌شود. آغازگرها در روش ATRP می‌توانند کوچک مولکول‌هایی با پیوند آلکیل‌هالید، پلیمرهایی با گروه آلکیل‌هالید (ماکروآغازگر) یا حتی مواد غیرآلی مانند نانوذرات با گروه آلکیل‌هالید بر سطح آن‌ها باشند. کلرهای متصل به کربن آلکیل و کلرهای متصل به کربن نوع سوم با دارا بودن انرژی پیوند پائین‌تر، می‌توانند به‌عنوان آغازگر عمل کنند [۱۶، ۲۲]. ۱ تا ۳ درصد از کلرهای موجود در ساختار PVC قابلیت ایفای نقش آغازگر در واکنش‌های ATRP را دارند (طرح ۳).

۳-۱ شناسایی ریزساختار کوپلیمرهای شانهای

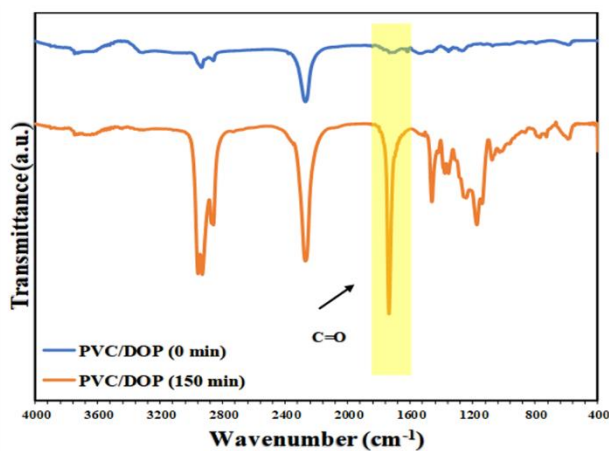
پس از سنتز PVC-g-PBA، برای شناسایی گروه‌های عاملی و مطمئن‌شدن از پیوندزنی PBA روی PVC، آزمون FT-IR انجام شد. در طیف PVC-g-PBA، قله در 1700 cm^{-1} مربوط به کربونیل است که نشان‌دهنده پیوندزنی موفق PBA بر زنجیره PVC و سنتز کوپلیمر PVC-g-PBA است [۲۳]. در طیف مربوط به PVC، قله‌ی کربونیل مشاهده نمی‌شود (شکل ۱). قله در 600 cm^{-1} مربوط به پیوند C-Cl است. قله‌ها در 2800 cm^{-1} تا 2900 cm^{-1} مربوط به C-H هستند. قله ظاهرشده در 1400 cm^{-1} مربوط به CH_3 ، قله در 1200 cm^{-1} مربوط به پیوند C-H ، و قله ظاهرشده در 1100 cm^{-1} تا 1000 cm^{-1} قله‌ها در محدوده CH_2 است. قله‌ها در محدوده 850 cm^{-1} تا 700 cm^{-1} مربوط به پیوند C-C است. قله در 3400 cm^{-1} مربوط به H_2O جذب شده به

جدول ۳ بازده پلیمری شدن و درصد مولی PBA در کوپلیمرهای PVC-g-PBA
Table 3 Polymerization conversion and molar percentage of PBA in PVC-g-PBA copolymers

Copolymer	Molar percentage of PBA in the brush copolymer(%)	Polymerization conversion (%)
PVC-g-PBA 2	43	26
PVC-g-PBA 4	63	27
PVC-g-PBA 6	73	30
PVC-g-PBA 8	80	35

۲-۳ بررسی میزان استخراج نرم‌کننده از فیلم‌های پلی(وینیل کلرید)

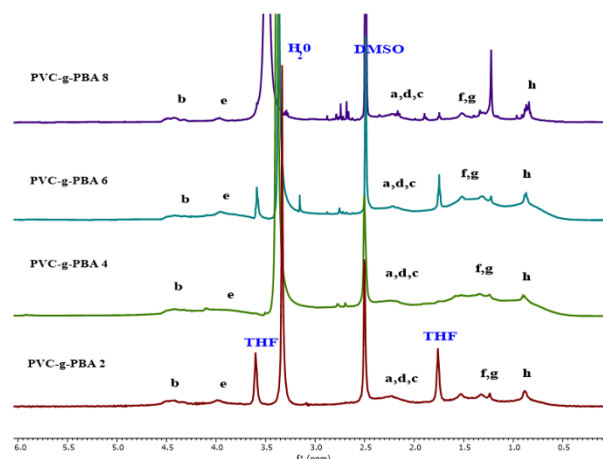
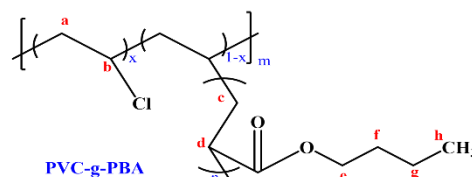
مهاجرت نرم‌کننده از PVC، در تجهیزات پزشکی و اسباب‌بازی‌ها و بسته‌بندی مواد غذایی می‌تواند خطرناک باشد. به همین دلیل، سعی بر این است که از استخراج و مهاجرت نرم‌کننده جلوگیری شود. میزان استخراج نرم‌کننده‌های مختلف سنتز شده در این تحقیق توسط آزمون FT-IR مورد بررسی و در شکل ۳ نمایش داده شده است. قله در 1750 cm^{-1} ، مربوط به HDI است [۹]. همان‌گونه که اشاره شد، از HDI به عنوان مرجع در آزمون‌های استخراج استفاده شد، زیرا گروه NCO این ماده در محدوده‌ای قله نشان می‌دهد که نرم‌کننده و حلال‌ها قله‌ای ندارند و با توجه به مقدار ثابت HDI استفاده شده در تمامی آزمون‌ها، رهگیری میزان استخراج نرم‌کننده تسهیل می‌شود. حلال‌ان-هگزان حلال رایج برای ارزیابی میزان استخراج نرم‌کننده از فیلم‌های PVC است، زیرا مشخصات حلالیت آن مانند روغن پخت‌وپز است. نتایج مربوط به آزمون استخراج فیلم‌های حاوی DOP در شکل ۳ نمایش داده شده است. قله‌ها در 1700 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش‌های خمشی و کششی گروه‌های C-H نرمال هگزان هستند. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، هیچ استخراجی در لحظه صفر مشاهده نمی‌شود، ولی پس از گذشت ۱۵۰ دقیقه، استخراج نرم‌کننده مشاهده می‌شود. قله کربونیل در 1700 cm^{-1} نشان دهنده استخراج نرم‌کننده در محیط نرمال هگزان است [۹].



شکل ۳ ارزیابی استخراج نرم‌کننده از فیلم PVC/DOP در زمان‌های متفاوت توسط آزمون FT-IR

Figure 3 Evaluation of the plasticizer extraction from PVC/PVC-g-PBA film during time via FT-IR analysis

$$\varphi_{PBA} = \frac{\frac{I_h}{3}}{\frac{I_h}{3} + \frac{I_b}{1}} \quad (2)$$



شکل ۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ کوپلیمرهای PVC-g-PBA

Figure 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PVC-g-PBA copolymers

مقادیر انتگرال‌ها مربوط به هر کدام از قله‌ها در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ انتگرال قله‌های ظاهر شده در $^1\text{H-NMR}$

Table 2 Integral of peaks appeared in $^1\text{H-NMR}$

Copolymer	$I_{a,d,c}$	$I_{f,g}$	I_h	I_b	I_e
PVC-g-PBA 2	1.45	1.27	1.03	0.45	0.55
PVC-g-PBA 4	5.37	5.26	3.93	0.75	2.05
PVC-g-PBA 6	10.09	9.91	7.59	0.92	4.23
PVC-g-PBA 8	1.36	1.61	1.36	0.11	0.66

درصد مولی PBA و همچنین بازده پلیمری شدن مربوط به هریک از کوپلیمرها در جدول ۳ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش میزان بوتیل آکریلات، درصد پیوندزنی افزایش یافته است. این درحالی است که بازده پلیمری شدن این نمونه‌ها در محدوده ۲۶-۳۴ درصد قرار داشت که در محدوده متداول بازده پلیمری شدن نمونه‌های مشابه در مراجع [۲۴] قرار دارد. با توجه به آغاز هم‌زمان رشد تمامی زنجیره‌ها (فعال شدن هم‌زمان آغازگرها) در روش‌های پلیمری شدن رادیکالی کنترل شده، با افزایش میزان مونومر BA در محیط واکنش یا به عبارتی با افزایش نسبت مونومر به آغازگر، انتظار می‌رفت که طول زنجیره‌های پیوندزده شده بر PVC افزایش یابد. نتایج محاسبه درصد مولی PBA در کوپلیمرهای سنتز شده نیز حاکی از تأیید شکل‌گیری الگوی پیش‌بینی شده است. می‌بخشد.

در رابطه‌ی (۴)، δ_2 پارامترهای حلالیت پلیمر و δ_1 مربوط به حلال هستند. هرچه مقدار R_a کوچک‌تر باشد، دو ماده با هم سازگارترند و بالعکس.

جدول ۴ پارامترهای حلالیت هسنن پلیمرها و کوپلیمرها [۲۸]

Table 4 Hansen solubility parameters of polymers and copolymers [28]

Polymer	δ_d (MPa ^{0.5})	δ_p (MPa ^{0.5})	δ_{hb} (MPa ^{0.5})	δ_{total} (MPa ^{0.5})	R_a (MPa ^{0.5})
PVC	19.20	9.20	7.20	22.50	14.50
PBA	16.77	9.90	6.60	20.56	12.47
n-hexane	14.90	0	0	14.90	0
DOP	16.60	7.00	3.10	16.20	8.38
PVC-g-PBA4	18.03	9.64	6.82	21.56	13.04
PVC/PVC-g-PBA4	18.36	12.41	5.04	22.73	14.02
PVC/DOP	18.45	8.60	6.01	18.45	12.67

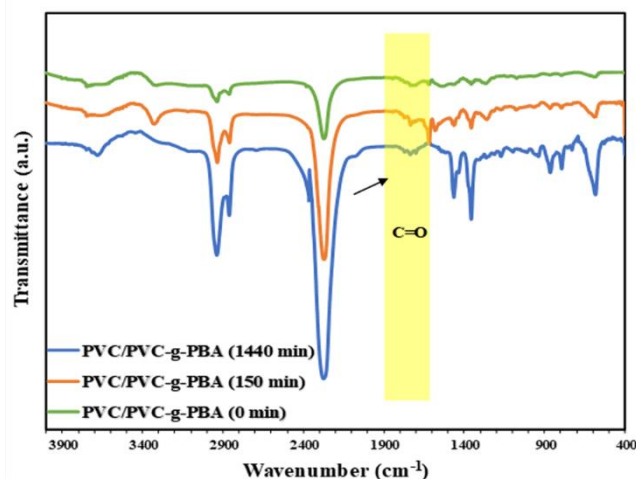
*تمام سامانه‌های ترکیبی بر اساس درصد وزنی اجزاء محاسبه شده‌اند.

اختلاف پارامتر حلالیت بین سامانه‌های مختلف نرم‌شده و n-هگزان (به‌عنوان محیط استخراج) با استفاده از روابط ذکرشده محاسبه شد و در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اختلاف پارامتر حلالیت بین DOP و n-هگزان کمتر از اختلاف آن با نرم‌کننده‌های پلیمری سنتز شده است، که نشان‌دهنده تمایل بیشتر DOP به مهاجرت از ماتریس PVC به فاز n-هگزان است. سه عامل اصلی مهار یا لنگر انداختن کوپلیمر درون ماتریس PVC، وزن مولکولی بالاتر کوپلیمر نسبت به DOP و اختلاف بیشتر پارامتر حلالیت بین کوپلیمر و n-هگزان را می‌توان در کاهش قابلیت استخراج نرم‌کننده‌های پلیمری سنتز شده از ماتریس PVC موثر دانست. در میان این عوامل، به نظر می‌رسد که دو عامل نخست نقش برجسته‌تری در کاهش میزان استخراج نرم‌کننده‌های پلیمری از فیلم‌های PVC ایفا می‌کنند.

۳-۳ بررسی اثر حضور نرم‌کننده بر دمای انتقال شیشه‌ای فیلم‌های پلی(وینیل کلرید)

آزمون حرارتی مکانیکی دینامیکی (DMTA) ابزاری قدرتمند برای بررسی سازوکارهای آسایش (Relaxation) زنجیره‌ای در مواد گرانروکشان محسوب می‌شود و به صورت گسترده برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرد. هنگام گذار از حالت شیشه‌ای به لاستیکی، زنجیره‌های پلیمری انرژی کافی برای غلبه بر موانع انرژی مرتبط با حرکت بخش‌های زنجیره (Segmental) را کسب می‌کنند. این گذار با ناحیه‌ای از دما که در آن بیشینه اتلاف انرژی رخ می‌دهد متناظر است، که معمولاً به‌صورت قله در تابع اتلاف ($\tan \delta$) ظاهر می‌شود. تابع $\tan \delta$ به‌عنوان نسبت مدول اتلاف به مدول ذخیره تعریف می‌شود [۱۸]. شکل (b) ۵ تغییرات $\tan \delta$ را به‌عنوان تابعی از دما در فرکانس ۱ هرتز نشان می‌دهد. در نمونه حاوی کوپلیمر PVC-g-PBA2، دو قله در دماهای حدود ۲۷ درجه سانتی‌گراد و ۶۲ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود. قله اول را می‌توان به دمای انتقال شیشه‌ای ناحیه بین‌فازی میان کوپلیمر زنجیره جانبی و PVC نسبت داد، در حالی که قله دوم مربوط به نواحی غنی از PVC و بخشی از زنجیره‌های جانبی PBA است. با توجه به ساختار این کوپلیمر شانه‌ای، انتظار می‌رود که ناحیه بین‌فازی ترکیبی از PVC و PBA باشد و خواص

نتایج آزمون استخراج فیلم‌های PVC/PVC-g-PBA4 در بازه زمان‌های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. فیلم‌های PVC/PVC-g-PBA4 لحظات ۰ و ۱۵۰ دقیقه و ۱۴۴۰ دقیقه مهاجرتی در محیط استخراج نرمال هگزان نشان نداده‌اند، زیرا قله کربونیل در 1700 cm^{-1} دیده نمی‌شود. عدم استخراج نرم‌کننده کوپلیمر شانه‌ای تهیه شده را می‌توان به وزن مولکولی بالاتر آن نسبت به DOP و همچنین لنگرزدن کوپلیمرهای PVC-g-PBA در ماتریس PVC و در نتیجه جلوگیری از مهاجرت آن از ماتریس PVC نسبت داد [۲۵].



شکل ۴ ارزیابی استخراج نرم‌کننده از فیلم PVC/PVC-g-PBA در زمان‌های متفاوت توسط آزمون FT-IR

Figure 4 Evaluation of the plasticizer extraction from PVC/PVC-g-PBA film during time via FT-IR analysis

بنابراین، کوپلیمر PVC-g-PBA می‌تواند در طولانی مدت اثر نرم‌کنندگی خود را حفظ کند. عدم مهاجرت این نرم‌کننده از ماتریس پلیمر را می‌توان به وزن مولکولی پلیمرها و همچنین سازگاری PBA و PVC نسبت داد [۹]. گروه‌های قطبی کربونیل در ساختار PBA می‌تواند سازگاری این پلیمر با PVC را افزایش دهد. هرچه میزان مهاجرت نرم‌کننده کم‌تر باشد، نمونه در مدت زمان‌های طولانی انعطاف‌پذیری و خواص خود را حفظ می‌کند [۲۶]. حفظ خواص در زمان‌های طولانی برای مصرف‌کنندگان قطعات نرم‌شده PVC مطلوب است.

از جمله فاکتورهای دیگری که می‌تواند بر جلوگیری از مهاجرت این نرم‌کننده‌ها اثرگذار باشد، میزان اختلاف پارامترهای حلالیت آن‌ها از حلال n-هگزان است. پارامتر حلالیت پلیمرها و کوپلیمرها با استفاده از پارامترهای حلالیت هانسن (HSP) (Hansen solubility parameters)، و رابطه (۳) قابل محاسبه هستند.

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (3)$$

δ_d پارامتر حلالیت مربوط به نیروهای پراکندگی، δ_p پارامتر حلالیت مربوط به نیروهای قطبی و δ_{hb} پارامتر حلالیت مربوط به پیوندهای هیدروژنی هستند. هم‌چنین، فاصله بین پارامترهای هانسن (R_a)، از رابطه (۴) به‌دست می‌آید [۲۷].

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{d_2} - \delta_{d_1})^2 + (\delta_{p_2} - \delta_{p_1})^2 + (\delta_{hb_2} - \delta_{hb_1})^2} \quad (4)$$

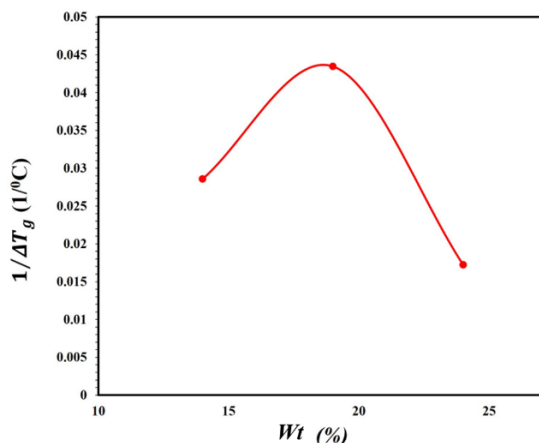
این موضوع را می‌توان به محتوای بالاتر PVC در این نمونه نسبت به سایر فرمول‌بندی‌ها نسبت داد.

جدول ۵ خواص دینامیکی-مکانیکی-حرارتی فیلم‌های PVC

Table 5 The dynamic-mechanical-thermal properties of PVC films

Sample	$T_{g,1}$ (°C)	$T_{g,2}$ (°C)	$T_{g,3}$ (°C)	ΔT_g (°C)	E' (MPa)	Weight percentage of PBA in prepared films
PVC/PVC-g-PBA2	27	62	-	35	2900	14
PVC/PVC-g-PBA4	27	50	-	23	2300	19
PVC/PVC-g-PBA8	27	62	85	58	2300	24

مساحت سطح زیر منحنی $\tan \delta$ را می‌توان با میزان انرژی اتلاف‌شده در حین انتقال فاز و تحرک مولکولی در سامانه پلیمری مرتبط ساخت [۳۱]. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، میزان مساحت زیر منحنی $\tan \delta$ در نمونه حاوی کوپلیمر PVC-g-PBA4 بیش از نمونه‌های دیگر است. به عبارت دیگر، به نظر می‌آید که با افزایش ضخامت ناحیه بین‌فازی در نمونه حاوی نرم‌کننده پلیمری PVC-g-PBA4، اختلاف دمای بین دو فاز کاهش و همچنین رفتار گرانش‌کشان و میزان انرژی اتلاف‌شده حین انتقال فاز افزایش می‌یابد.



شکل ۶ نمودار تغییرات اختلاف T_g فازها در فیلم‌های حاوی کوپلیمر شانه‌ای PBA برحسب درصد وزنی

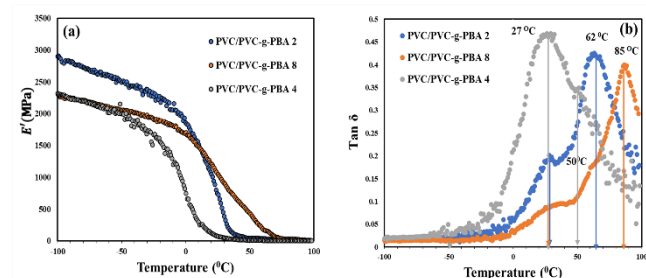
Figure 6 Figure of changes in the T_g difference of phases in films containing brush copolymers as a function of PBA weight percentage

۴-۳ ارزیابی خواص مکانیکی فیلم‌های PVC تهیه‌شده

ارزیابی خواص مکانیکی نمونه‌ها براساس سه پارامتر استحکام کششی، نقطه تسلیم و ازدیاد طول در شکست صورت می‌گیرد [۳۳]. منحنی‌های تنش کرنش فیلم‌های PVC در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. داده‌های دقیق از جمله کشیدگی در نقطه شکست (ϵ_b) و تنش تسلیم (Yield Stress) و مدول (Modulus) در جدول ۶ فهرست شده‌اند [۳۴، ۳۵]. در فیلم‌های تهیه‌شده با افزودنی کوپلیمر شانه‌ای PVC-g-PBA، با افزایش میزان PBA پیوندزده‌شده به PVC، میزان کرنش در نقطه شکست نمونه‌ها افزایش یافته که نشان‌دهنده افزایش انعطاف‌پذیری نمونه PVC است.

افزایش انعطاف‌پذیری نمونه‌ها را می‌توان به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) ناشی از افزایش محتوای PBA نسبت داد. هنگامی که نسبت مولی PBA در کوپلیمرهایی مانند PVC-g-PBA6 و PVC-g-PBA8 از حدود

حرارتی آن بین خواص حرارتی دو جزء تشکیل‌دهنده قرار داشته باشد [۱۸، ۲۹، ۳۰]. در نمونه PVC-g-PBA4، دو دمای انتقال شیشه‌ای در حدود ۲۷ درجه سانتی‌گراد و ۵۰ درجه سانتی‌گراد تشخیص داده شد که نشان‌دهنده افزایش سهم ناحیه بین‌فازی در سامانه‌ی PVC/PVC-g-PBA4 است. با این حال، در نمونه PVC-g-PBA8 که دارای درصد مولی بالاتری از PBA است، سه قله مجزا در دماهای ۲۷، ۶۲ و ۸۵ درجه سانتی‌گراد ظاهر می‌شوند که به‌ترتیب به ناحیه بین‌فازی، فاز غنی از PVC، و نواحی خالص PVC نسبت داده می‌شوند. با افزایش محتوای PBA و افزایش طول زنجیره‌های جانبی در کوپلیمرهای PVC-g-PBA، ناحیه بین‌فازی در ابتدا ضخیم‌تر می‌شود، اما با عبور از آستانه ترکیب‌درصد مشخص، ضخامت این ناحیه کاهش می‌یابد. این کاهش احتمالاً ناشی از تجمع زنجیره‌های جانبی PBA پیوند زده شده بر روی ستون فقرات PVC است که به دلیل افزایش وزن مولکولی آن‌ها رخ می‌دهد.



شکل ۵ نمودار (الف) مدول ذخیره‌ای نرم‌کننده‌ها به‌عنوان تابعی از دما (ب) $\tan \delta$ به‌عنوان تابعی از دما برای نرم‌کننده‌ها

Figure 5 Storage modulus of plasticizers as a function of temperature b) $\tan \delta$ as a function of temperature for plasticizers

به‌نظر می‌رسد کوپلیمر خالص با ساختار شانه‌ای (PVC-g-PBA) فازی یکنواخت تشکیل می‌دهد که خواص آن تحت تأثیر هر دو جزء PVC و PBA قرار دارد. این رفتار را می‌توان به پیوندهای کووالانسی بین PVC و PBA در ساختار شانه‌ای کوپلیمر نسبت داد. نتایج مشابهی در مطالعه‌ی پیشین نیز گزارش شده است [۳۱] که در آن تنها یک دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) برای کوپلیمر بلوکی PVC-b-PBA مشاهده شد. در تحقیقی [۳۲]، ضخامت ناحیه بین‌فازی در مخلوط‌های کوپلیمر شانه‌ای/هموپلیمر از طریق مدل‌سازی مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که با افزایش طول زنجیره‌های جانبی در کوپلیمرهای شانه‌ای، ضخامت ناحیه بین‌فازی ابتدا افزایش می‌یابد. با این حال، با افزایش وزن مولکولی، ضخامت ناحیه بین‌فازی، به دلیل تجمع زنجیره‌ای و افزایش چگالی ناشی از وزن مولکولی بالاتر، کاهش می‌یابد. همان‌طور که در جدول ۵ ارائه شده است، اختلاف دمای انتقال شیشه‌ای (ΔT_g) بین دو فاز در کوپلیمرهای PVC-g-PBA ابتدا کاهش و سپس با افزایش محتوای PBA مجدداً افزایش می‌یابد (شکل ۶). الگوی مشاهده شده در این تحقیق با رابطه گزارش شده پیشین بین ضخامت ناحیه بین‌فازی و طول زنجیره‌های جانبی در کوپلیمرهای شانه‌ای همخوانی دارد [۳۲]. مدول ذخیره (E') فیلم‌های PVC به‌عنوان تابعی از دما در شکل ۵(a) نشان داده شده است. در میان نمونه‌های تهیه‌شده، نمونه PVC/PVC-g-PBA2 بالاترین مدول ذخیره را از خود نشان می‌دهد که

تسلیم آن به‌طور قابل‌توجهی بالاتر از نمونه حاوی DOP است. این بهبود هم زمان در خواص مکانیکی و انعطاف‌پذیری، نشان‌دهنده برتری نرم‌کننده‌های پلیمری توسعه‌یافته نسبت به نرم‌کننده متداول DOP است. نمونه‌های حاوی کوپلیمر شانه‌ای از مدول و استحکام کششی بالایی برخوردار هستند.

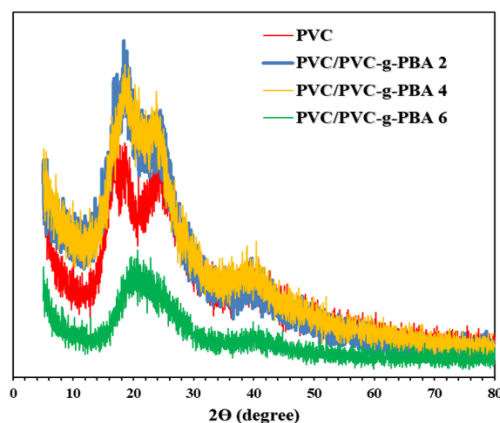
جدول ۶ خواص مکانیکی فیلم‌های PVC تهیه‌شده در این تحقیق

Table 6 Mechanical Properties of PVC films prepared in this research

Sample	Strain at Breaking Point (%)	Yield Stress (MPa)	Modulus (MPa)
PVC/PVC-g-PBA 2	9.0	53.0	53.0
PVC/PVC-g-PBA 4	38.0	38.0	19.0
PVC/PVC-g-PBA 6	105.0	10.0	5.0
PVC/PVC-g-PBA 8	162.0	23.0	11.5
PVC/DOP	182.0	3.0	0.1
PVC	5.0	51.0	51.0

۳-۵ الگوی پراش پرتو ایکس (WAXD) فیلم‌های PVC تهیه‌شده برای بررسی تغییرات ریخت‌شناسی ایجاد شده در فیلم‌های PVC در اثر حضور نرم‌کننده‌های پلیمری، از آزمون WAXD استفاده شد (شکل ۹) [۳۶]. قله‌های پراش مشخصه PVC خالص در زاویه ۲θ برابر با ۱۸، ۲۰، ۲۲ درجه و همچنین قله اضافی در ۲θ برابر با ۴۰ درجه مشاهده شدند [۳۷، ۳۸]. همچنین، قله‌ی مربوط به PBA در زاویه ۲θ برابر با ۳۰ درجه شناسایی شد [۳۹].

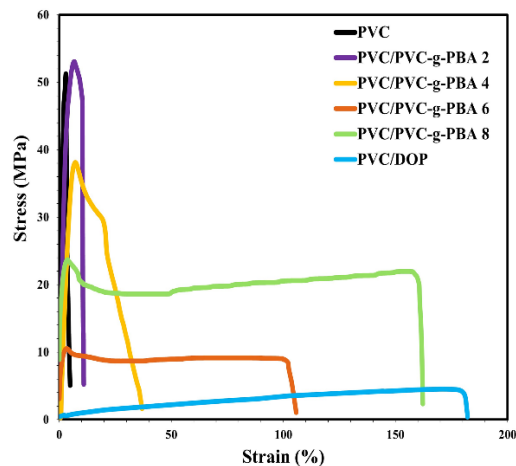
با افزودن کوپلیمرهای شانه‌ای (PVC-g-PBA2 و PVC-g-PBA4) به‌ترتیب با محتوای مولی ۴۰ و ۶۳ درصد (PBA)، شدت قله‌های پراش PVC نسبت به نمونه خالص PVC اندکی افزایش یافت. این افزایش در شدت قله‌ها را می‌توان به بهبود نظم زنجیره‌ای ناشی از ورود این نرم‌کننده‌ها به درون ماتریس PVC نسبت داد. در مقابل، در نمونه حاوی کوپلیمر PVC-g-PBA6 که حاوی ۷۳ درصد مولی PBA است، شدت قله‌های پراش کاهش یافت. زنجیره‌های جانبی بلندتر در ساختار PVC-g-PBA6 احتمالاً موجب جلوگیری از نظم یافتگی زنجیره‌های پلیمری شده و در نتیجه باعث کاهش تبلور کلی سامانه می‌شوند. علاوه بر این، ماهیت آمورف PBA به کاهش شدت قله‌ها کمک می‌کند [۴۰-۴۲]. تمامی آزمون‌های XRD بر روی فیلم‌هایی انجام شدند که تحت شرایط یکسان و با ضخامت‌های مشابه تهیه شده بودند تا از یکنواختی و قابلیت مقایسه داده‌ها اطمینان حاصل شود [۲۹، ۴۳].



شکل ۹ الگوی WAXD فیلم‌های PVC

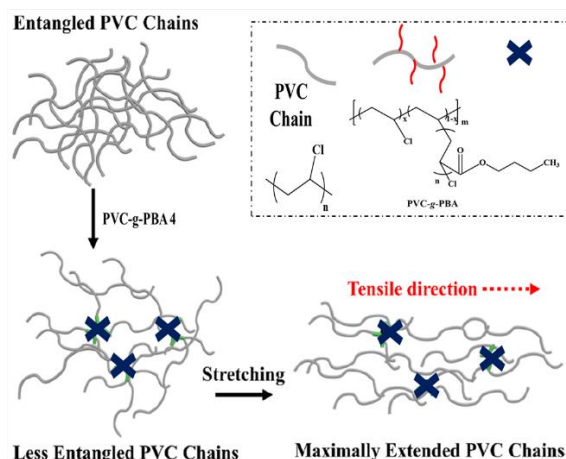
Figure 9 WAXD pattern of PVC films

۷۰٪ فراتر می‌رود، رفتار کشش سرد (cold drawing) در منحنی‌های تنش-کرنش فیلم‌های تهیه‌شده از این کوپلیمرها مشاهده می‌شود. این پدیده احتمالاً ناشی از افزایش درهم‌تنیدگی زنجیره‌های نرم‌کننده است که به‌واسطه طول بیشتر زنجیره‌های جانبی PBA پیوند زده شده بر روی ستون فقرات PVC رخ می‌دهد (شکل ۸).



شکل ۷ رفتار تنش-کرنش فیلم‌های PVC به همراه نرم‌کننده

Figure 7 The stress-strain behavior of the PVC films with plasticizer



شکل ۸ طرح‌واره‌ی اثر نرم‌کننده پلیمری بر رفتار تنش-کرنش فیلم‌های PVC

Figure 8 A scheme of the polymeric plasticizer effect on the stress-strain behavior of the PVC films

با افزایش محتوای PBA، تنش تسلیم به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد (جدول ۶)، به شکلی که از حدود ۵۳ مگاپاسکال به حدود ۱۰ مگاپاسکال می‌رسد. با این حال، هنگامی که میزان پیوندزنی PBA به حدود ۸۰٪ می‌رسد، تنش تسلیم مجدداً افزایش یافته و به حدود ۲۳ مگاپاسکال می‌رسد. در نمونه حاوی PVC-g-PBA8، ازدیاد طول در شکست و تنش تسلیم نسبت به نمونه‌ی PVC-g-PBA6 بالاتر است که این امر به وزن مولکولی بالاتر زنجیره‌های پیوند زده شده PBA و در نتیجه افزایش درهم‌تنیدگی زنجیره‌ها نسبت داده می‌شود.

نمونه PVC/PVC-g-PBA8 از نظر ازدیاد طول در نقطه شکست و انعطاف‌پذیری، عملکردی مشابه با نمونه PVC/DOP نشان می‌دهد، اما تنش

۴ نتیجه‌گیری

در این مطالعه، کوپلیمرهای شانهای PVC-g-PBA از طریق روش پیوندزنی- از و پلیمری‌شدن ATRP سنتز شدند. برای این منظور، زنجیره‌های PBA با طول زنجیره‌های مختلف بر زنجیره PVC پیوندزده شد. نتایج طیف‌سنجی FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ حاکی از حضور ۸۰-۴۳ مولی از PBA در ریزساختار کوپلیمرهای PVC-g-PBA بود. در ادامه، از کوپلیمرهای سنتز شده به‌عنوان نرم‌کننده در ساخت فیلم‌های PVC استفاده شد. نتایج آزمون استخراج حاکی از عدم استخراج نرم‌کننده‌های پلیمری پس از گذشت ۱۱۴۰ دقیقه بود، این در حالی است که نرم‌کننده رایج DOP در این مدت زمان از ماتریس PVC مهاجرت کرد. نتایج آزمون DMTA فیلم‌های تهیه‌شده حاکی از وجود عموماً سه فاز ناحیه بین‌فازی، ناحیه غنی از PVC و فاز PVC خالص در فیلم‌های PVC/PVC-g-PBA بود. اختلاف دمای انتقال شیشه‌ای بین فازها با افزایش درصد وزنی PBA در فیلم‌های تهیه شده ابتدا کاهش و سپس افزایش یافت. تغییرات مشاهده شده در دمای انتقال شیشه‌ای بین دو فاز به تغییر طول زنجیره PBA و در نتیجه تراکم و چینش زنجیره‌ها مرتبط شد. افزایش ترکیب درصد PBA در نرم‌کننده کوپلیمرهای شانهای PVC-g-PBA، علاوه بر افزایش میزان کرنش در نقطه شکست فیلم‌های PVC، افزایش مدول و تنش تسلیم آن‌ها را نیز به همراه داشت. نتایج ارزیابی ریخت‌شناسی فیلم‌های PVC/PVC-g-PBA توسط آزمون WAXD حاکی از کاهش میزان بلورینگی فیلم‌های PVC در اثر افزایش ترکیب درصد PBA بود و به ماهیت آمورف PBA نسبت داده شد. نتایج نشان داد که کوپلیمرهای شانهای تهیه شده در این تحقیق قابلیت استفاده به‌عنوان نرم‌کننده جایگزین DOP در فیلم‌های PVC دارند.

مراجع

- Chiellini F., Ferri M., Morelli A., Dipaola L. and Latini G., Perspectives on Alternatives to Phthalate Plasticized Poly(Vinyl Chloride) in Medical Devices Applications, *Progress in Polymer Science*, 38(7), 1067-1088, 2013.
- Wang C., Song X., Liu Y. and Zhang C., PVC-g-PVP Amphiphilic Polymer Synthesis by ATRP and Its Membrane Separation Performance for Silicone-Containing Wastewater, *Polymer*, 229, 123965, 2021.
- Kalkan-Sevinc Z. and Ling M.T., Blending Optimization of Non-Dioctyl Phthalate Plasticized Poly(Vinyl Chloride) Formulations, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 57(1), 44-55, 2018.
- Deng T., et al., Self-Plasticized PVC Prepared by Introducing Fatty Acid to the PVC with Triglycidyl Isocyanurate as an Intermediate Bridge, *ACS Omega*, 7(40), 35694-35704, 2022.
- Daniels P.H., A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interaction, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 15(4), 219-223, 2009.
- Yuan J. and Cheng B., A Strategy for Nonmigrating Highly Plasticized PVC, *Scientific Reports*, 7(1), 9277, 2017.
- Vebr A., et al., Nitroxide Mediated Radical Polymerization for the Preparation of Poly(Vinyl Chloride) Grafted Poly(Acrylate) Copolymers, *Polymer Chemistry*, 13(22), 3275-3283, 2022.
- Hosney H., Nadiem B., Ashour I., Mustafa I. and El-Shibiny A., Epoxidized Vegetable Oil and Bio-Based Materials as 16. Fang L.F., Wang N.C., Zhou M.Y., Zhu B.K., Zhu L.P. and John A.E., Poly(N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate) Grafted Poly(Vinyl Chloride)s Synthesized via ATRP Process and Their Membranes for Dye Separation, *Chinese Journal of Polymer Science*, 33(11), 1491-1502, 2015.
- Sun Z., Choi B., Feng A., Moad G. and Thang S.H., Nonmigratory Poly(Vinyl Chloride)-Block-Polycaprolactone Plasticizers and Compatibilizers Prepared by Sequential RAFT and Ring-Opening Polymerization (RAFT-T-ROP), *Macromolecules*, 52(4), 1746-1756, 2019.
- Bahmani S., Ghahramani M. and Ebrahimi H., Synthesis of Poly(Vinyl Chloride)-g-(Poly(Hydroxyethyl Acrylate)-g-Polycaprolactone) Plasticizer by Sequential ATRP and Ring-Opening Polymerization, *Polymer Bulletin*, 2025.
- Macho V., Králík M., Micka M., Komora L. and Bakoš D., Simultaneous Statistical Suspension Copolymerization of Vinyl Chloride with Butyl Acrylate and Grafting on Poly(Butyl Acrylate), *Journal of Applied Polymer Science*, 68(4), 649-656, 1998.
- Coelho J.F., Carreira M., Gonçalves P.M., Popov A.V. and Gil M.H., Processability and Characterization of Poly(Vinyl Chloride)-b-Poly(n-Butyl Acrylate)-b-Poly(Vinyl Chloride) Prepared by Living Radical Polymerization of Vinyl Chloride, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 12(4), 156-165, 2006.
- Paik H.J., Gaynor S.G. and Matyjaszewski K., Synthesis and Characterization of Graft Copolymers of Poly(Vinyl Chloride) with Styrene and (Meth)Acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecular Rapid Communications*, 19(1), 47-52, 1998.
- Semsarzadeh M.A. and Ghahramani M., The Effect of Poly(Alkyl (Meth)Acrylate) Segments on the Thermodynamic Properties, Morphology and Gas Permeation Properties of Poly(Alkyl (Meth)Acrylate)-b-Poly(Dimethyl Siloxane) Triblock Copolymer Membranes, *Journal of Membrane Science*, 594, 117400, 2020.
- Lanzalaco S., Galia A., Lazzano F., Mauro R.R. and Scialdone O., Utilization of Poly(Vinyl Chloride) and Poly(Vinylidene Fluoride) as Macroinitiators for ATRP Polymerization of Hydroxyethyl Methacrylate, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 53(21), 2524-2536, 2015.
- Fang L.F., Wang N.C., Zhou M.Y., Zhu B.K., Zhu L.P. and John A.E., Poly(N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate) Grafted Poly(Vinyl Chloride)s Synthesized via ATRP Process and Their Membranes for Dye Separation, *Chinese Journal of Polymer Science*, 33(11), 1491-1502, 2015.
- Koh J.K., Choi J.K., Seo J.A., Zeng X. and Kim J.H., Preparation and Characterization of Proton Conducting Membranes by Blending PVC-g-PHEA and PVA, *Korean Membrane Journal*, 11(1), 1-7, 2009.
- Coelho J.F., Carreira M., Gonçalves P.M., Popov A.V. and Gil M.H., Processability and Characterization of Poly(Vinyl Chloride)-b-Poly(n-Butyl Acrylate)-b-Poly(Vinyl Chloride) Prepared by Living Radical Polymerization of Vinyl Chloride, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 12(4), 156-165, 2006.
- Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization: From Mechanisms to Applications, *Israel Journal of Chemistry*, 52(3-4), 206-220, 2012.
- Krys P. and Matyjaszewski K., Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization, *European Polymer Journal*, 89, 482-523, 2017.
- Rusen E., Şomoghi R., Busuioc C. and Diacon A., Hydrophilic Modification of Polyvinyl Chloride with Polyacrylic Acid Using ATRP, *RSC Advances*, 10(59), 35692-35700, 2020.
- Bicak N. and Ozlem M., Graft Copolymerization of Butyl Acrylate and 2-Ethyl Hexyl Acrylate from Labile Chlorines of Poly(Vinyl Chloride) by Atom Transfer Radical Polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41(21), 3457-3462, 2003.

- Dental Resin Composite, *Scientific Reports*, 14(1), 7794, 2024.
41. Saxena I., Ejaz S.M. and Gupta A., Synthesis Characterization and Application of Butyl Acrylate Mediated Eco-Friendly Silver Nanoparticles Using Ultrasonic Radiation, *Heliyon*, 10(7), 2024.
42. Sirapanichart S., Monvisade P., Siriphannon P. and Nukeaw J., Poly(Methyl Methacrylate-co-Butyl Acrylate)/Organophosphate-Modified Montmorillonite Composites, *Iranian Polymer Journal*, 20(10), 803-811, 2011.
43. Wu X., Liu Y., Yang Q., Wang S., Hu G. and Xiong C., Properties of Gel Polymer Electrolytes Based on Poly(Butyl Acrylate) Semi-Interpenetrating Polymeric Networks Toward Li-Ion Batteries, *Ionics*, 23, 2319-2325, 2017.
23. Li L., Schneider Y., Hoeglund A.B. and Braslau R., Internal Plasticization of Poly(Vinyl Chloride) by Grafting Acrylate Copolymers via Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 138(31), 50747, 2021.
24. Czogała J., Pankalla E. and Turczyn R., Recent Attempts in the Design of Efficient PVC Plasticizers with Reduced Migration, *Materials*, 14(4), 844, 2021.
25. Van Krevelen D.W. and Te Nijenhuis K., Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; *Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2009.
26. Choi W., Chung J.W. and Kwak S.Y., Unentangled Star-Shape Poly(ϵ -Caprolactone)s as Phthalate-Free PVC Plasticizers Designed for Non-Toxicity and Improved Migration Resistance, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(14), 11118-11128, 2014.
27. Gharagheizi F., New Procedure to Calculate the Hansen Solubility Parameters of Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1), 31-36, 2007.
28. Barton A.F., Solubility Parameters, *Chemical Reviews*, 75(6), 731-753, 1975.
29. Wu G., Yang F., Tan Z., Ge H. and Zhang H., Synthesis of Montmorillonite-Modified Acrylic Impact Modifiers and Toughening of Poly(Vinyl Chloride), *Iranian Polymer Journal*, 21, 793-798, 2012.
30. Huang J.C. and Deanin R.D., Multicomponent Solubility Parameters of Poly(Vinyl Chloride) and Poly(Tetramethylene Glycol), *Fluid Phase Equilibria*, 227(1), 125-133, 2005.
31. Chen W., Liu Y., Ma Y. and Yang W., Improved Performance of Lithium Ion Battery Separator Enabled by Co-Electrospinning Polyimide/Poly(Vinylidene Fluoride-co-Hexafluoropropylene) and the Incorporation of TiO₂-(2-Hydroxyethyl Methacrylate), *Journal of Power Sources*, 273, 1127-1135, 2015.
32. Deng S., Zhang L., Zhou X., Fan C., Lin Q. and Lin J., Exploring Microstructures and Interphase Properties of Surface-Grafted Diblock Copolymers in a Homopolymer Melt by Self-Consistent Field Theory Simulations, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 54(3), 348-364, 2015.
33. Alves L. and Martins P., Understanding Invert Forming of Thin-Walled Polyvinyl Chloride Tubes Using a Die Based on a Mechanical Flow Formulation, *Materials and Manufacturing Processes*, 24(12), 1398-1404, 2009.
34. Feng Y., et al., Fishbone-Like Polymer from Green Cationic Polymerization of Methyl Eleostearate as Biobased Nontoxic PVC Plasticizer, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(23), 18976-18984, 2019.
35. Pita V.J., Sampaio E. and Monteiro E.E., Mechanical Properties Evaluation of PVC/Plasticizers and PVC/Thermoplastic Polyurethane Blends from Extrusion Processing, *Polymer Testing*, 21(5), 545-550, 2002.
36. Pawar B.J., Kadam P.G. and Mhaske S.T., Poly(vinyl chloride)/TiO₂-Poly (methyl methacrylate-co-butyl acrylate) core-shell nanocomposites, *Nano Science & Nano Technology: An Indian Journal*, 7 (5), 525-535, 2013.
37. Patil S.S. and Jena H.M., Performance Assessment of Polyvinyl Chloride Films Plasticized with Citrullus lanatus Seed Oil Based Novel Plasticizer, *Polymer Testing*, 101, 107271, 2021.
38. Deraman S.K., Tajuddin N.A. and Hanibah H., X-Ray Diffraction (XRD) and Surface Morphology Studies of PVC Complexes Modified with Doping Salt and Additives, *Science Letters*, 18(2), 78-91, 2024.
39. Li H., Luo R. and Qu J., Poly(Methyl Methacrylate-co-Butyl Acrylate) Copolymer/Ag Nanocomposites Prepared by Latex Mixing for Multifunctional Coatings, *Polymer Composites*, 45(3), 2795-2808, 2024.
40. Jaleh B., et al., Experimental Characterization and Finite Element Investigation of SiO₂ Nanoparticles Reinforced