

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی نساجی

تهیه و بررسی خواص پلی استیرن حاوی نانو ذرات اکسید فلزی توسط حلال سبز لیمونن

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی نساجی - شیمی نساجی

مریم خیراندیش

استاد راهنما

دکتر صدیقه برهانی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی نساجی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته نساجی - شیمی نساجی خانم مریم خیراندیش

تحت عنوان

تهیه و بررسی خواص پلی استیرن حاوی نانو ذرات اکسید فلزی توسط حلال سبز لیمونن

در تاریخ ۱۳۹۰/۰۷/۲۷ توسط کمیته تخصصی ذیل مورد بررسی و تصویب نهائی قرار گرفت.

دکتر صدیقه برهانی

۱. استاد راهنمای پایان نامه

دکتر شادپور ملک پور

۲. استاد مشاور

دکتر علی زادهوش

۳. استاد داور

دکتر محمد مرشد

۴. استاد داور

دکتر سعید آجلی

۵. سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

خداوندا...

مفتخرم که بنده توام و سرفرازم به اینکه تو خدای منی.
تو را سپاس می گویم که فرصت و توان تعلیم را به من عطا فرمودی تا
از چشمه لایزال معرفت قطره ای هر چند کوچک توشه راه نمایم.

برخود لازم میدانم از کلیه اساتید محترمی که در طول تحصیلات دانشگاهی از محضرشان کسب علم نموده ام
تشکر و قدردانی نمایم. همچنین از استاد راهنمای عزیز سرکار خانم دکتر برهانی و استاد مشاور گرامی جناب
آقای دکتر ملک پور که مرا در انجام این تحقیق یاری کردند کمال تشکر و قدردانی دارم. از همراهی و پشتیبانی
والدین بزرگوارم که شمع وجودشان گرمابخش زندگی من بوده و هست سپاسگزاری می نمایم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج
مطالعات، ابتکارات و نوآوریهای ناشی از
تحقیق موضوع این پایان نامه (رساله) متعلق به
دانشگاه صنعتی اصفهان است

تقدیم بہ بہترین مای زندگی

پدرو مادر عزیزم

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده	۱
فصل اول: کلیات	۲
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- تاریخچه	۲
۳-۱- پلی استیرین با کاربرد عام	۳
۴-۱- تولید پلی استیرین	۳
۵-۱- خواص پلی استیرین	۴
۶-۱- حلالهای پلی استیرین	۵
۱-۶-۱- روغنهای مرکبات	۵
۷-۱- کامپوزیت‌ها	۷
۱-۷-۱- نانو کامپوزیت‌ها	۸
۸-۱- الکترورسی پلی استیرین	۱۹
۱-۸-۲- الکترورسی پلی استیرین حاوی نانوذرات	۲۲
۹-۱- هدف از تحقیق	۲۵
فصل دوم: اساس تجربی	۲۶
۱-۲- مقدمه	۲۶
۲-۲- مواد مورد استفاده	۲۶
۳-۲- دستگاههای مورد استفاده	۲۷
۴-۲- تولید الیاف الکترورسی شده پلی استیرین حاوی نانوذرات اکسید فلزی	۲۸
۱-۴-۲- تهیه محلول پلیمری حاوی نانوذرات اکسید فلزی	۲۸
۲-۴-۲- اندازه گیری هدایت الکتریکی	۲۸
۳-۴-۲- الکترورسی محلول پلیمری شامل نانوذرات اکسید فلزی	۲۹
۵-۲- تولید فیلم نانو کامپوزیت پلی استیرین حاوی نانوذرات اکسید فلزی	۲۹
۱-۵-۲- نانو کامپوزیت حاوی نانوذره اکسید روی	۳۰
۲-۵-۲- نانو کامپوزیت حاوی نانوذره دی اکسید تیتانیوم	۳۰
۶-۲- اندازه گیری ضخامت	۳۰
۷-۲- بررسی مورفولوژی	۳۰

۳۱	۸-۲- اندازه گیری جذب اشعه مرئی/ماوراءبنفش
۳۱	۹-۲- تعیین خواص مکانیکی
۳۱	۱۰-۲- مطالعه پراش اشعه ایکس
۳۱	۱۱-۲- اندازه گیری پایداری حرارتی
۳۲	۱۲-۲- بررسی دمای انتقال شیشه‌ای
۳۲	۱۳-۲- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه
۳۲	۱۴-۲- آزمون آماری
۳۳	فصل سوم: نتایج و بحث
۳۳	۱-۳- مقدمه
۳۳	۲-۳- بررسی خواص الیاف پلی استیرن الکترورسی شده
۳۴	۱-۲-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف پلی استیرن تهیه شده با حلالهای متفاوت
۳۵	۲-۲-۳- بررسی پراش اشعه ایکس الیاف پلی استیرن تهیه شده با حلالهای متفاوت
۳۵	۳-۲-۳- بررسی پایداری حرارتی الیاف پلی استیرن تهیه شده با حلالهای متفاوت
۳۷	۴-۲-۳- بررسی طیف FTIR الیاف پلی استیرن تهیه شده با حلالهای متفاوت
۳۷	۵-۲-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف پلی استیرن/اکسیدروی
۴۰	۶-۲-۳- بررسی پراکندگی نانوذرات در الیاف پلی استیرن/اکسیدروی
۴۱	۷-۲-۳- بررسی جذب اشعه ماوراءبنفش لایه تشکیل شده از الیاف پلی استیرن/اکسیدروی
۴۲	۸-۲-۳- بررسی پراش اشعه ایکس الیاف پلی استیرن/اکسیدروی
۴۲	۹-۲-۳- بررسی خواص مکانیکی الیاف پلی استیرن/اکسیدروی
۴۵	۱۰-۲-۳- بررسی خواص حرارتی الیاف پلی استیرن/اکسیدروی
۴۷	۱۳-۲-۳- بررسی طیف FTIR الیاف پلی استیرن/اکسیدروی
۴۹	۱۴-۲-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف پلی استیرن/دی اکسیدتیتانیوم
۵۱	۱۵-۲-۳- بررسی پراکندگی نانوذرات در الیاف پلی استیرن/دی اکسیدتیتانیوم
۵۱	۱۶-۲-۳- بررسی جذب اشعه ماوراء بنفش لایه تشکیل شده از الیاف پلی استیرن/دی اکسیدتیتانیوم
۵۲	۱۷-۲-۳- بررسی پراش اشعه ایکس الیاف پلی استیرن / دی اکسیدتیتانیوم
۵۴	۱۸-۲-۳- بررسی خواص مکانیکی الیاف پلی استیرن / دی اکسیدتیتانیوم
۵۶	۱۹-۲-۳- بررسی گرماسنجی تفاضلی روبشی الیاف پلی استیرن / دی اکسید تیتانیوم
۵۷	۲۰-۲-۳- بررسی طیف FTIR الیاف پلی استیرن / دی اکسیدتیتانیوم
۵۸	۳-۳- بررسی خواص فیلمهای کامپوزیتی پلی استیرن حاوی نانوذرات

۵۸	۱-۳-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم نانو کامپوزیت پلی استیرن / اکسیدروی
۵۹	۲-۳-۳- بررسی میزان انتقال اشعه ماوراء بنفش فیلم نانو کامپوزیت پلی استیرن / اکسیدروی
۶۱	۳-۳-۳- بررسی پراش اشعه ایکس فیلم نانو کامپوزیت پلی استیرن / اکسیدروی
۶۲	۴-۳-۳- بررسی خواص مکانیکی فیلم نانو کامپوزیت پلی استیرن / اکسیدروی
۶۴	۵-۳-۳- بررسی خواص حرارتی فیلم نانو کامپوزیت پلی استیرن / اکسیدروی
۶۶	۶-۳-۳- بررسی طیف FTIR فیلم نانو کامپوزیت پلی استیرن / اکسیدروی
۶۷	۷-۳-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم نانو کامپوزیت پلی استیرن / دی اکسید تیتانیوم
۶۸	۸-۳-۳- بررسی میزان انتقال اشعه ماوراء بنفش فیلم نانو کامپوزیت پلی استیرن / دی اکسید تیتانیوم
۶۹	۹-۳-۳- بررسی پراش اشعه ایکس فیلم نانو کامپوزیت پلی استیرن / دی اکسید تیتانیوم
۷۰	۱۰-۳-۳- بررسی خواص مکانیکی فیلم نانو کامپوزیت پلی استیرن / دی اکسید تیتانیوم
۷۲	۱۱-۳-۳- بررسی گرماسنجی تفاضلی روبشی نانو کامپوزیت پلی استیرن / دی اکسید تیتانیوم
۷۲	۱۴-۳-۳- بررسی طیف FTIR فیلم نانو کامپوزیت پلی استیرن / دی اکسید تیتانیوم
۷۴	۴-۳- مقایسه تأثیر نوع نانوذره اکسید فلزی بر خواص نانو کامپوزیت پلی استیرن
۷۴	۱-۴-۳- تأثیر نوع نانوذره در قطر الیاف الکتروریسی شده
۷۵	۲-۴-۳- تأثیر نوع نانوذره در جذب اشعه ماوراء بنفش الیاف الکتروریسی شده
۷۵	۳-۴-۳- تأثیر نوع نانوذره در استحکام و مدول کششی الیاف الکتروریسی شده
۷۷	۴-۴-۳- تأثیر نوع نانوذره در دمای انتقال شیشه‌ای الیاف الکتروریسی شده
۷۷	۵-۴-۳- تأثیر نوع نانوذره در انتقال اشعه ماوراء بنفش فیلم نانو کامپوزیت
۷۸	۶-۴-۳- تأثیر نوع نانوذره در استحکام و مدول کششی فیلم نانو کامپوزیت
۸۰	۷-۴-۳- تأثیر نوع نانوذره در دمای انتقال شیشه‌ای فیلم نانو کامپوزیت
۸۱	فصل چهارم: نتیجه گیری
۸۱	۴-۱- نتیجه گیری کلی
۸۳	۴-۲- پیشنهادات
۸۴	مراجع

چکیده

امروزه پلی‌استیرین بدلیل دارا بودن مزایایی چون ارزانی قیمت، عایق الکتریسیته، خاصیت قالب پذیری خوب، سبکی و... به صورت گسترده در صنایع مختلف مورد توجه قرار گرفته است. این پلیمر علاوه بر محاسن بسیار، دارای معایبی چون پایداری حرارتی کم، مقاومت ضعیف در برابر نور ماوراءبنفش و خواص مکانیکی ضعیف می‌باشد. مواد و روش‌های متعددی برای بهبود خواص پلی‌استیرین به کار رفته است. یکی از این روش‌ها، استفاده از نانوذرات در زمینه پلیمری و تولید نانو کامپوزیت پلیمری می‌باشد. در تحقیقات پیشین برای انحلال پلی‌استیرین به منظور تهیه نانو کامپوزیت از حلال‌هایی مانند دی‌متیل فراماید، تراهایدرو فوران و... استفاده شده است. این حلال‌ها سمی هستند و علاوه بر آلودگی محیط زیست برای مصرف کننده نیز خطراتی را به همراه دارند.

هدف از انجام این تحقیق، بهبود خواص نانو کامپوزیت پلی‌استیرین با استفاده از نانوذرات اکسیدروی (ZnO) و دی-اکسید تیتانیوم (TiO_2) است. برای انحلال پلی‌استیرین از حلال طبیعی و سبز لیمون که گرفته شده از عصاره مرکبات است، استفاده شد. در ابتدا تأثیر نوع حلال بر برخی از خواص الیاف مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد قطر الیاف الکتروریسی شده از محلول پلیمری حاوی دی‌متیل فراماید، به دلیل هدایت الکتریکی بالاتر نسبت به لیمون، کمتر است. در ادامه تأثیر حضور نانوذرات ZnO و TiO_2 بر خواص نانو کامپوزیت پلی‌استیرین بررسی شد. قطر الیاف پلی‌استیرین الکتروریسی شده در حضور نانوذرات ZnO کاهش یافت. میزان جذب اشعه ماوراءبنفش نانو کامپوزیت پلی‌استیرین در اثر حضور نانوذرات افزایش یافت و مشاهده شد که میزان عبور اشعه در ناحیه مرئی برای فیلم نانو کامپوزیتی پلی‌استیرین حاوی نانوذرات ZnO بیشتر از TiO_2 است به همین دلیل فیلم‌های حاصل از نانوذرات ZnO شفاف‌تر است. مطالعه طیف FTIR نانو کامپوزیت‌ها نشان داد که بین نانوذرات و پلی‌استیرین واکنش شیمیایی انجام نشده است. الگوی XRD حضور نانوذرات در زمینه پلیمری را تأیید کرد. تصاویر FE-SEM نشان داد که پراکندگی نانوذرات ZnO بهتر از TiO_2 انجام شده است و در مورد نانوذرات TiO_2 تجمع مشاهده شد. افزایش میزان نانوذرات با بهبود خواص مکانیکی فیلم پلی‌استیرین همراه است و در مورد لایه تشکیل شده از الیاف پلی‌استیرین حاوی ZnO نیز نتیجه مشابه، مشاهده شد. افزایش نانوذرات TiO_2 تا ۴ درصد وزنی منجر به بهبود خواص مکانیکی لایه تشکیل شده از الیاف گردید، لذا افزایش بیشتر میزان نانوذره، به دلیل تجمع بیشتر، سبب کاهش خواص مکانیکی لایه تشکیل شده از الیاف شد. پایداری حرارتی نانو کامپوزیت با افزایش میزان نانوذرات ZnO افزایش یافت. حضور نانوذرات منجر به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای الیاف و افزایش این دما در فیلم پلی‌استیرین شد.

کلمات کلیدی: پلی‌استیرین، لیمون، اکسیدروی، دی اکسید تیتانیوم، نانو کامپوزیت، نانوذرات، الکتروریسی

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه

پلی استیرین^۱ یکی از پلیمرهای گرمانرم سخت و شفاف می باشد که بنابر دلایل متعدد نظیر ارزانی قیمت، خاصیت قالب پذیری خوب، مقاومت در برابر جذب رطوبت، پایداری ابعاد، عایق الکتریسیته و خاصیت رنگ پذیری، به صورت بسیار وسیع و گسترده مورد استفاده قرار گرفته و در صنایع بسته بندی، الکتریکی، کفش سازی، ساختمانی، لوازم خانگی و غیره کاربرد فراوان دارد [۱].

اخیراً تولید نانو کامپوزیت از طریق اضافه نمودن نانوذرات معدنی به پلیمر آلی توجه زیادی را جلب نموده است. تهیه نانو کامپوزیت ها یک روش مؤثری برای بهبود خواصی چون خواص مکانیکی، پایداری حرارتی، کاهش نفوذ پذیری گاز و مقاومت شیمیایی پلیمرهای متداول است [۲].

علیرغم خصوصیات خوب ذکر شده، پلی استیرین دارای معایبی نیز می باشد و به همین جهت، بهبود خواص این پلیمر در برخی از کاربردها لازم و ضروری است. برای بهبود خواص پلی استیرین از روش های متعددی استفاده شده است و تهیه کامپوزیت پلی استیرین حاوی نانوذرات، یکی از روش های متداول است [۳].

۱-۲- تاریخچه

استیرین که با نام های وینیل بنزن، سینامن، اتیل بنزن، استیروول و فنیل اتن نیز شناخته شده است، مایعی روغنی آروماتیک و بی رنگ با فرمول شیمیایی C_8H_8 است. تهیه تجاری منومر استیرین و پلیمری کردن آن به سال ۱۹۳۴ بر

¹. Polystyrene(PS)

می‌گردد که کمپانی داو^۱ توانست استیرین را از فرآورده های نفتی تولید نماید و سپس آن را پلیمری کند. در همان زمان، فرآیند مشابهی، مراحل تکمیلی خود را در آلمان غربی می‌گذراند. پلی‌استیرین از اواسط قرن نوزدهم میلادی توسط نیومن^۲ شناسایی شد و به دلیل اینکه به عنوان یک عایق الکتریسیته خوب شناخته شده بود، کاربرد آن در زمان جنگ جهانی دوم (در صنایع نظامی) مورد توجه قرار گرفت. استیرین به آسانی در هوا پلیمر می‌شود، به طوری که تعدادی گزارش مبهم درباره پلیمر شدن این ماده پیش از سال ۱۹۰۰ میلادی وجود داشته‌است. اما چون مفهوم پلیمر شدن در آن زمان هنوز پیشنهاد نشده بود بسیاری از گزارش‌ها به اکسایش یا سخت شدن مونومر استیرین نسبت داده می‌شد[۴]. تجربیات به دست آمده از این محصول در زمان جنگ جهانی دوم، موجب گردید تا در سال‌های بعد از جنگ، پلی‌استیرین نه تنها به عنوان یک عایق الکتریسیته گران قیمت شناخته نشود، بلکه به عنوان یک پلیمر گرمانرم، ارزان و با خواص خوب معرفی شود[۵].

۱-۳- پلی‌استیرین با کاربرد عام

گزارش‌های بسیاری درباره ظهور پلی‌استیرین در اوایل سال ۱۸۳۹ میلادی وجود دارد. اما این پلیمر ابتدا در سال ۱۹۳۱ در مقیاس تجاری به وسیله شرکت بی‌آس‌اف^۳ تولید شد. مواد قالب‌گیری پلی‌استیرین موادی سخت و شفاف با درخشندگی زیاد هستند که معمولاً به آن‌ها پلی‌استیرین با کاربرد عام اطلاق می‌شود. اما اصطلاحات پلی‌استیرین استاندارد، پلی‌استیرین نرمال، پلی‌استیرین شفاف یا هموپلیمر پلی‌استیرین نیز برای این پلیمر کاربرد دارد[۴]. استیرین به روش گرمایی یا با آغازگرهای رادیکال آزاد، به سهولت به پلی‌استیرین تبدیل می‌شود. پلی‌استیرین تجاری بیشتر به دلیل ارزانی روش با استفاده از پلیمر شدن رادیکالی تولید می‌شود. علت این امر عدم نیاز به خلوص بسیار زیاد مونومرها و حلال‌هاست. سرعت پلیمر شدن استیرین بی‌نهایت زیاد و با آزاد شدن گرمای قابل توجهی همراه است. این امر در گذشته، مانع جدی برای تولید تجاری پلی‌استیرین بود. بسیاری بر این باور بودند که پلیمر شدن استیرین در مقیاس زیاد ممکن است به واکنش غیرقابل کنترل و خطرناکی منجر شود. فرآیند پلیمر شدن مونومر استیرین، گرما دادن آن در ظروف حجیم بود و محدودیت عمده این روش حذف گرما از مذاب بسیار گرانبه بود. دماهای زیاد (بیشتر از ۳۰۰°C) در راکتورهایی با وزن زیاد فراهم شده و تخریب گرمایی پلی‌استیرین حاصل روی می‌داد. این مشکل بعدها با نصب لوله‌های تبادل گرما در محیط واکنش برطرف شد[۴].

۱-۴- تولید پلی‌استیرین

پلی‌استیرین به روش‌های پلیمر شدن توده^۴، در محلول^۵، تعلیقی^۶ یا امولسیون^۷ تولید می‌شود. فرایند توده نیاز به مونومر خالص دارد و روش بسیار ساده‌ای است و منجر به تولید پلیمری بسیار شفاف می‌شود. البته به دلیل کنترل

1. Dow

2. Newman

3. BASF

4. Bulk

5. Solution

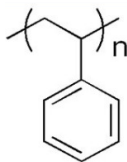
6. Suspension

7. Emulsion

ضعیف، این فرآیند به طور تجاری به کار نمی رود. در پلیمر شدن محلول، استیرن با حلال‌ها رقیق می شود که کنترل دما را آسان تر می کند، اما حلال‌ها به طور عادی وزن مولکولی و سرعت پلیمر شدن را کاهش می دهند. هر دو فرآیند می توانند پیوسته یا ناپیوسته باشند. مزیت این روش‌ها ایجاد محصولاتی یکنواخت تر است. فرآیند تعلیقی به طور عمده برای تولید پلی استیرن انبساط یافته^۱ استفاده می شود و در برخی موارد ترکیب فرایند توده و تعلیق برای تولید پلی استیرن ضربه پذیر به کار می رود [۴].

۱-۵- خواص پلی استیرن

پلی استیرن با نام آیوپاک پلی فنیل اتن، پلیمری شیشه‌ای، بی شکل، شکننده، سخت، شفاف، درخشان، بی رنگ، دارای جمع شدگی کم، با ساخت آسان است و وزن مولکولی $400000-1000000$ g/mol دارد. فرمول شیمیایی پلی استیرن در شکل ۱-۱ و برخی از خواص مهم آن در جدول ۱-۱ آورده شده است [۴]. وجود حلقه بنزنی به صورت یک در میان بر روی کربن‌های زنجیره موجب می گردد تا این ماده نسبت به پلی اتیلن در برابر حلال‌های شیمیایی مقاومت کمتری از خود نشان دهد. برخی از اسیدها و الکل‌ها و کرم‌های آرایشی و مواد غذایی موجب ترک خوردگی و در بعضی مواقع موجب تجزیه شیمیایی پلی استیرن می گردند. میزان ترک خوردگی و تجزیه پذیری شیمیایی به عوامل زیادی مانند نوع پلی استیرن، نوع و غلظت مواد، مدت زمان و دمای نگهداری مواد و تنش‌های وارده به نقاطی از محصول که تحت واکنش‌های مختلفی قرار می گیرد، بستگی دارد [۵].



شکل ۱-۱ ساختار پلی استایرن [۴]

پلی استیرن، پلیمری است بدون بو و مزه که با شعله‌ای مداوم و یکنواخت می سوزد. این ماده گرمانرم شفاف، عایق الکتریسته، مقاوم در برابر جذب رطوبت و رنگ پذیر است، همچنین دارای قدرت کششی، ضربه پذیری و عایق حرارتی خوبی نیز می باشد. فرآیند آن توسط دستگاه‌های تزریقی و خلاء با هزینه‌ای کم امکان پذیر است. آنچه که کاربرد پلی استیرن را محدود می سازد، شکنندگی، مقاوم نبودن در برابر دمای جوشش آب و همچنین مقاومت شیمیایی کم و تخریب توسط اشعه فواید بنفش می باشد [۵].

پلی استیرن جزء اولین پلیمرهای مصنوعی بود که تهیه شد و به علت خواص ویژه، کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرد. این پلیمر به طور عمده در بسته‌بندی مواد غذایی، اسباب بازی‌ها، اجزای خودرو و عایق ساختمان، بسته‌های نوار صوتی و تصویری و پوشش‌های لامپ کاربرد دارد. این پلیمر در هیدروکربن‌های آروماتیک (تولوئن و اتیل بنزن)،

¹. Expanded polystyrene (EPS)

هیدروکربن‌های هالوژن‌دار شده، اترهای آلیفاتیک (تتراهیدروفوران)، استرها (اتیل استات) و کتون‌ها (بوتانون) حل شده و در هیدروکربن‌های آلیفاتیک (هگزان)، الکل‌ها (اتانول) و استون نامحلول است [۴].

جدول ۱-۱ برخی از خواص پلی‌استیرن [۴]

مقدار	خواص
۳۷۳	دمای انتقال شیشه‌ای (K)
۸/۳۷-۱۰	آنتالپی ذوب (kJmol^{-1})
۰/۰۱۵۳-۰/۰۱۶۸	آنتروپی ذوب ($\text{kJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
۰/۱۳	رسانندگی گرمایی ($\text{Js}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)
۶۷۵	دمای اشتعال (K)

پلی‌استیرن پلیمری خطی است که از نقطه نظر فضاشیمی به حالت‌های تک‌نظم^۱، هم‌نظم^۲ و بی‌نظم^۳ وجود دارد. پلی‌استیرنی که به‌طور عادی تهیه می‌شود، خطی و بی‌نظم است. پلی‌استیرن تک‌نظم به دلیل شکنندگی زیاد از نظر تجاری مورد توجه نیست. بسته به کاربرد انتهایی این پلیمر افزودنی‌های ویژه‌ای به آن اضافه می‌شود. پلی‌استیرن بی‌نظم شفاف است، به آسانی ساخته می‌شود و خواص مکانیکی و گرمایی قابل قبولی دارد، اما اندکی شکننده است و در دمای نزدیک 100°C نرم می‌شود. پلی‌استیرن بی‌نظم به آسانی به وسیله انواع زیادی از حلال‌ها مورد حمله قرار می‌گیرد و پایداری کمی در برابر شرایط جوی خارجی دارد و در این شرایط زرد رنگ می‌شود. پلی‌استیرن هم‌نظم، پلیمری نیمه‌بلوری است و دمای انتقال شیشه‌ای^۴ مشابه با پلی‌استیرن بی‌نظم و دمای ذوبی در گستره $255-275^{\circ}\text{C}$ دارد. سرعت بلورینگی پلی‌استیرن هم‌نظم با پلی‌اتیلن ترفتالات قابل مقایسه است. پلی‌استیرن تک‌نظم نیز پلیمری نیمه-بلوری با دمای ذوب حدود 240°C است [۴].

۱-۶-۱- حلال‌های پلی‌استیرن

حلال‌های متفاوتی چون تتراهیدروفوران^۵، دی‌متیل فرمامید^۶، دی‌متیل استامید، کلروفرم، و ۲ دی‌کلرواتان، اتیل استات، متیل اتیل کتون، قابلیت حل کردن پلی‌استیرن را دارند اما این حلال‌ها سمی‌اند و به همین دلیل کاربرد آن‌ها با مشکلاتی همراه است. لذا حل کردن این پلیمر در حلال‌های طبیعی از نظر زیست محیطی بسیار مطلوب است [۶].

۱-۶-۱-۱- روغن‌های مرکبات

روغن موجود در پوست مرکبات امروزه به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر تولید آب‌میوه، روغن

¹. Isotactic

². Syndiotactic

³. Atactic

⁴. Glass transition (T_g)

⁵. Tetrahydrofuran (THF)

⁶. Dimethylformamide (DMF)

مرکبات یکی از اصلی‌ترین محصولات حاصل از پرورش مرکبات است [۷]. این روغن‌ها به عنوان طعم دهنده و عطر دهنده در انواع محصولات غذایی مانند انواع نوشیدنی‌ها، آب‌نبات‌ها، شربت‌ها، کیک‌ها، دسرهای ژلاتینی، در صنایع دارویی در تهیه ماسک‌های مورد استفاده در آزمون‌ها با بوی نامطبوع، در عطرسازی و لوازم آرایشی کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند [۷، ۸]. روش سنتی خارج کردن این روغن‌ها، پرس سرد ورقه‌های پوست مرکبات است. این روش نسبت به دیگر روش‌های استخراج از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است و امروزه بیشتر کشورها از این روش برای جداسازی روغن مرکبات استفاده می‌کنند. در روش تقطیر پوست مرکبات در معرض آب جوش قرار گرفته و روغن از طریق تبخیر جدا می‌شود. این روش نیز در برخی کشورها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸]. روغن تهیه شده به روش تقطیر، به راحتی تخریب می‌شود و بو و مزه‌اش را از دست می‌دهد [۹].

تحقیقات نشان داده است که این روغن‌ها فعالیت‌های ضد اکسیدکننده، ضد رادیکال، کشنده قارچ و ضد باکتریال از خود نشان می‌دهند. اندازه کوچک مولکولهای این روغن‌ها به آن‌ها این اجازه را می‌دهد که در فرآیندهای بیوشیمیایی مختلف، به راحتی در دیواره‌های سلول‌ها نفوذ کنند. فعالیت بیولوژیکی این روغن‌ها بستگی به ساختار آن دارد. روغن‌هایی که دارای گروه فنلی هستند دارای خاصیت ضد باکتریال و ضد اکسیدکننده قوی هستند. مطالعه روی ترپن‌ها و فنول‌ها که اجزای سازنده روغن‌های مرکبات هستند، نشان می‌دهد که مقداری از ترپن‌ها دارای فعالیت ضد باکتریال و ضد اکسیدکننده هستند [۱۰].

روغن استخراج شده از لیمو یکی از مهمترین روغن‌های بو و مزه دار است که امروزه به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روغن از ترکیبات شیمیایی مختلفی مانند لیمونن، گاما-ترپینن^۱، لینالول^۲، سیترال^۳ و بتا-کاریوفلن^۴ تشکیل شده است که به سه دسته اصلی به نام‌های ترپن‌ها، اکسیژنات‌ها^۵ و سس کویتربن‌ها^۶ تقسیم می‌شوند. بیشترین قسمت بو و مزه مربوط به سیترال می‌شود [۷].

کیفیت ذاتی روغن‌ها به عوامل متفاوتی بستگی دارد. وجود بیش از ۱۳۰ نوع ماده فرار در روغن لیمو شناسایی شده است. بیشتر آن‌ها اشباع نشده هستند مانند ترپن‌ها، که می‌توانند به راحتی اصلاح شوند و سبب کاهش بو و مزه روغن شوند. روغن لیمو اساساً دارای ۷۵٪ ترپن می‌باشد. خواص فیزیکی و شیمیایی این روغن‌ها به طور مستقیم با میزان آلدئیدهای آن رابطه دارد [۱۱]، میزان بالای ۳٪ آلدئید نامطلوب بوده و در کاربردهای غذایی ممنوع می‌باشد [۷].

لیمونن از جمله حلال‌های طبیعی است که برای حل کردن پلی‌استیرن می‌تواند به کار رود [۶، ۱۲]. قابل ذکر است که غیر از لیمونن هیچ حلال طبیعی دیگری برای حل کردن پلی‌استیرن گزارش نشده است [۱۳].

لیمونن یک منوترپن است و در اسانس‌های لیموترش، پرتقال، شوید و زیره یافت می‌شود. این ماده در تهیه ویتامین A، معطر ساختن مواد آرایشی مانند ادکلن و در عطرسازی و ساختن صابون‌های رنگی و غیره استفاده می‌شود.

1. γ -Terpinene

2. Linalool

3. Citral

4. β -caryophyllene

5. Oxygenates

6. Sesquiterpenes

شود. لیمونن یک حلال زیست تخریب پذیر است و در طبیعت به عنوان جزء اصلی روغن موجود در پوست پرتقال یافت می‌شود. این ماده از نظر ظاهری مایعی بی‌رنگ یا کمی متمایل به زرد، با یک عطر پرتغالی قوی است [۱۴]. لیمونن به صورت دوایزومر L و D و مخلوط راسمیک DL که به دی‌پنتن^۱ معروف است، وجود دارد. مشخصات این ایزومرها در جدول ۲-۱ و ساختار شیمیایی آن در شکل ۲-۱ نشان داده شده است [۱۴]. D-لیمونن می‌تواند جایگزین حلال‌های شیمیایی و سمی و خطرناک شود و یک ماده ایده‌آل برای استفاده به عنوان پاک‌کننده لوازم الکترونیکی، پاک‌کننده قیرو فلزات، تمیزکننده شیشه، تمیزکننده کف اتاق و تانک‌های نفتی می‌باشد [۱۴].

جدول ۲-۱ مشخصات ایزومرهای لیمونن [۱۴].

دی‌پنتن	L-لیمونن	D-لیمونن	خصوصیت شیمیایی
(±)-para-mentha-1,8-diene	(S)-(+)-para-mentha-1,8-diene	(R)-(+)-para-mentha-1,8-diene	نام آیوپاک
$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{16}$	فرمول شیمیایی
۱۳۶/۲۴	۱۳۶/۲۴	۱۳۶/۲۴	وزن مولکولی
۱۷۶	۱۵۵/۵	۱۵۵/۵-۱۷۶	نقطه جوش (°C)
-۹۵/۹	-۷۴/۳۵	-۷۴/۳۵	نقطه انجماد (°C)
۰/۸۴۰۲	۰/۸۴۲۲	۰/۸۴۱۱	چگالی (g/cm^3)
-	-	۱۳/۸	حلالیت در آب (mg/l)
۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۱۹	فشاربخار (در ۲۰°C) (kPa)



شکل ۲-۱ ساختار لیمونن [۱۴].

۷-۱- کامپوزیت‌ها

کامپوزیت‌ها موادی هستند که از دو جزء یا بیشتر ماده سازنده تشکیل شده‌اند که خواص برتری را نسبت به اجزاء سازنده دارا هستند. کامپوزیت شامل یک فاز پیوسته به نام زمینه^۲ و یک فاز که در زمینه توزیع شده است و به آن فاز دوم یا تقویت کننده گویند، می‌باشد. یک کامپوزیت ممکن است بیشتر از یک فاز تقویت کننده داشته باشد که به آن کامپوزیت هیبریدی گویند [۱۵]. اگر فاز دوم به‌خاطر افزایش خواص مکانیکی اضافه شود، به آن تقویت کننده

^۱. Dipentene

^۲. Matrix

گویند. ولی گاهی اوقات به خاطر کم کردن قیمت و سبکی استفاده می‌شود که دیگر تقویت‌کننده نمی‌باشد. به طور کلی چون فاز دوم خاصیت مورد نظر را ایجاد می‌کند، حائز اهمیت می‌باشد [۱۵].

۱-۷-۱- نانو کامپوزیت‌ها

نانو کامپوزیت‌ها در سال‌های اخیر در زمینه علمی و مهندسی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. این مواد، با توجه به اجزاء تشکیل دهنده، دارای ویژگی‌های مختلفی هستند و کاربردهای بسیار مختلفی نیز خواهند داشت. بنابراین محصولاتی که از آن‌ها ساخته می‌شوند، می‌توانند دارای کاربردهای چندگانه باشند. به طور کلی، نانو کامپوزیت‌ها می‌توانند خواص مکانیکی، الکتریکی، نوری، الکتروشیمیایی و ساختاری متفاوتی را نسبت به اجزاء تشکیل دهنده خود، نشان دهند. علاوه بر خواص تک تک اجزاء در یک نانو کامپوزیت، فصل مشترک‌ها نیز نقش مهمی در افزایش یا محدود کردن خواص کلی کامپوزیت بر عهده دارند، گاهی اوقات ویژگی‌های مخصوص نانو کامپوزیت، از برخورد فازهای آن در فصل مشترک‌ها ناشی می‌شود. کامپوزیت‌ها به این دلیل مورد توجه قرار می‌گیرند که دارای خواصی هستند که ماده اولیه این خواص را دارا نمی‌باشد. در حقیقت کامپوزیت‌ها را به گونه‌ای می‌توان طراحی کرد تا خواص مورد نظر به دست آید. در این طراحی می‌توان نقاط ضعف را به حداقل رسانده و نقاط قوت را افزایش داد و بسته به شرایط، کامپوزیت‌های مختلف با خواص متفاوتی ایجاد کرد [۱۵]. خواص فیزیکی پلیمر پایه توسط عواملی مانند اندازه، توزیع اندازه، میزان پراکندگی و میزان چسبندگی سطح مشترک پلیمر و فاز پرکننده تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۲].

الف) تهیه نانو کامپوزیت‌ها

نانو کامپوزیت‌ها به سه روش تهیه می‌شوند؛

۱- مذاب^۱: در این روش تقویت‌کننده همراه با پلیمر در مخلوط‌کن‌های قوی ریخته می‌شود و با افزایش دما فاز تقویت‌کننده درون زمینه پلیمری قرار می‌گیرند. این روش از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است، اما عدم توزیع مناسب تقویت‌کننده در زمینه پلیمری از معایب آن می‌باشد [۱۶].

۲- محلول^۲: برای تهیه کامپوزیت‌ها از روش محلول، از یک حلال استفاده می‌شود که قابلیت حل کردن پلیمر را داشته باشد و تقویت‌کننده بتواند در آن پراکنده شود. پس از مخلوط کردن پلیمر حل شده در حلال، و تقویت‌کننده پراکنده شده در آن، مخلوط برای تهیه فیلم در یک ظرف مناسب ریخته می‌شود که حلال به طور کامل تبخیر شود [۱۶].

۳- پلیمری کردن درجا^۳: در این روش، پلیمری کردن منومر در حضور تقویت‌کننده صورت می‌گیرد.

نانو کامپوزیتی که با استفاده از این روش تهیه می‌شود، بهترین توزیع تقویت‌کننده را در زمینه پلیمری خواهد داشت [۱۷].

¹ . Melt compound

² . Solution mixing

³ .In situ polymerization

ب) انواع نانو کامپوزیت‌ها

در یک تقسیم‌بندی بر اساس زمینه، نانو کامپوزیت‌ها به سه دسته پلیمری، سرامیکی، فلزی سرامیکی و زمینه فلزی تقسیم می‌شوند [۱۵]. در زیر هر یک از این نانو کامپوزیت‌ها به‌طور مختصر معرفی می‌گردد.

نانو کامپوزیت‌های پلیمری

این نوع کامپوزیت دارای زمینه آلی (پلیمری) و فاز غیرآلی (سرامیکی یا فلزی) در ابعاد نانومتر است و بیشتر تحت عنوان نانو کامپوزیت‌های هیبریدی آلی/غیرآلی شناخته می‌شود. یکی از مهم‌ترین و رایج‌ترین آن‌ها، نانو کامپوزیت-های پلیمر/سیلیکات‌های لایه‌ای است. این نانو کامپوزیت‌ها به علت ویژگی‌های مطلوبی مانند مدول و استحکام بالا، مقاومت گرمایی بالا و قابلیت تجزیه در محیط زیست علاقه صنعت و دانشگاه را به خود جلب کرده‌اند [۱۵].

نانو کامپوزیت‌های سرامیکی

این مواد از یک فاز تقویت کننده ریز (معمولاً کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر) درون دانه‌های بزرگ‌تر زمینه، تشکیل شده‌اند. ترکیب‌های گوناگونی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند ولی بیشترین پژوهش‌ها در زمینه نانو کامپوزیت‌های پایه اکسید آلومینیم یا نیترات سیلیسیم با تقویت کننده صورت گرفته است. این مواد دارای مقاومت حرارتی قابل توجهی بوده و همانند بقیه نانو کامپوزیت‌ها دارای دو جزء هستند که یک جزء دمای ذوب بالاتری نسبت به دیگری دارد. نانو کامپوزیت‌های سرامیکی عمدتاً دارای چگالی بالا و تخلخل کمی هستند [۱۵].

نانو کامپوزیت‌های فلزی/سرامیکی

این نانو کامپوزیت‌ها عمدتاً دارای یک جزء سرامیکی با دمای ذوب بالا و یک جزء فلزی با دمای ذوب پایین هستند و در ساخت قطعات عملگر کاربرد دارند. در عمل، جزء سرامیکی استحکام را در دمای بالا تأمین می‌کند و جزء فلزی دارای پایداری و دوام بالایی است. نانو کامپوزیت‌های فلزی/سرامیکی مشابه نانو کامپوزیت‌های سرامیکی هستند، با این تفاوت که یکی از اجزای آن‌ها به جای ترکیب‌های فلزی نظیر اکسیدکننده‌ها، به صورت عنصر فلزی در ساختار ظاهر می‌شود [۱۵].

نانو کامپوزیت‌های زمینه فلزی

در دهه گذشته، مطالعات قابل توجهی در جهت توسعه نوعی از نانو کامپوزیت‌های زمینه فلزی انجام گرفته است که در آن‌ها تقویت کننده‌ها از طریق واکنش‌های گرمازا بین عناصر یا بین عناصر و ذرات موجود در قطعه تشکیل می‌شوند. به علت تشکیل تقویت کننده‌های سرامیکی پایدار (بوریدها، نیتريد‌ها و اکسیدکننده‌ها) در اندازه‌های نانو در این روش، کامپوزیت دارای ویژگی‌های مکانیکی عالی است. این مواد دارای ویژگی‌های مطلوب فلزات (انعطاف‌پذیری و سفتی) و سرامیک‌ها (استحکام و مدول بالا) هستند [۱۵].

برای تقویت نانو کامپوزیت‌ها می‌توان از نانوذرات، نانو رشته‌ها و نانولایه‌ها استفاده نمود. نانوذره عبارت است از نانوماده‌ای که می‌تواند اشکال هندسی مختلفی داشته باشد ولی طول، عرض و ارتفاع آن نانومتری هستند. نانورشته‌ها به دسته‌ای از نانومواد گفته می‌شود که در راستای طول دارای اندازه‌ای بزرگ‌تر از ۱۰۰ نانومتر هستند و شامل نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها و نانوالیاف می‌باشند. نانولایه‌ها آن دسته‌ای از نانومواد هستند که دارای ضخامت نانومتری می‌باشند.

باشند و با پوشش آن‌ها بر روی سطوح می‌توان خواص مورد نظر را تغییر داد. با توجه به اینکه موضوع این تحقیق استفاده از نانوذرات به عنوان تقویت‌کننده می‌باشد، لذا به بیان برخی از خصوصیات این مواد پرداخته می‌شود.

ج) نانوذرات

ذرات با ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر به عنوان نانوذرات شناخته می‌شوند. کاهش اندازه ذرات از میکرون به نانو سبب می‌شود که بهبود خواص حاصل شده توسط نانوذره در مقایسه با ذرات با ابعاد میکرون، در بارگذاری‌های خیلی کم، به دست آید [۲]. اخیراً نانوذرات معدنی توجه بسیار زیادی را جهت تهیه نانو کامپوزیت‌ها، جلب کرده‌اند. زیرا آن‌ها یک راه مؤثر برای بهبود خواص پلیمرهای متداول مانند خواص مکانیکی، پایداری حرارتی، کاهش نفوذپذیری گاز و خواص ضدباکتری، هستند [۲]. امروزه نانوذراتی چون نانولوله کربنی^۱، اکسید روی^۲ و دی‌اکسید تیتانیوم^۳ توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند که با توجه به اینکه در این پروژه از دو نانو ذره اکسیدروی و دی‌اکسیدتیتانیوم استفاده شده است، به معرفی بیشتر این دو ماده پرداخته خواهد شد.

۱. نانوذره اکسیدروی

نانوذره اکسیدروی، به علت دارا بودن خواصی چون پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی‌الکتریک پائین، باکتری کش، فعالیت کاتالیتیکی بالا و جذب اشعه مادون قرمز و ماوراء بنفش پرقدرت، توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. بنابراین نانو کامپوزیت‌های حاوی اکسیدروی می‌توانند در کاربردهای مختلفی همچون پوشش‌های جذب UV، فتوکاتالیزها و انواع وسایل ترموالکتریکی به کار گرفته شوند [۲, ۱۸]. این نانوذرات می‌توانند به دو شکل ویسکر^۴ و کروی^۵ در ساخت نانو کامپوزیت‌ها استفاده شوند. اکسیدروی ویسکر بر خلاف اکسیدروی کروی، دارای نسبت طول به عرض بیش از یک می‌باشد، بنابراین سطح تماس این دو شکل از نانوذره با زمینه پلیمری متفاوت خواهد بود [۱۹]. از نظر ساختار بلوری، اکسید روی دارای سه ساختار بلوری ورتزیت شش وجهی^۶، راک سالت مکعبی^۷ و بلند روی مکعبی^۸ می‌باشد. ساختار ورتزیت پایدارترین و متداول‌ترین ساختار بلوری موجود است [۲۰].

۲. نانوذره دی‌اکسیدتیتانیوم

نانوذره دی‌اکسیدتیتانیوم به علت غیرسمی بودن و خواص شیمیایی و نوری منحصر به فرد، دارای کاربرد فراوان در کامپوزیت‌هاست [۲۱]. تمام خصوصیات ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم نیز وجود دارد با این تفاوت که اندازه ذرات آن بسیار کوچکتر است و از این رو قابلیت و اثرکنندگی بیشتری دارد چرا که به واسطه کوچک بودن اندازه ذرات، سطح تماس بیشتر شده و کارایی آن افزایش می‌یابد. کاهش اندازه ذرات نانو منجر به افزایش سطح مخصوص و در نتیجه افزایش فعالیت فتوکاتالستی نانوذره می‌شود. دی‌اکسیدتیتانیوم به سه

¹ Carbon nanotube(CNT)

² Zinc oxide(ZnO)

³ Titanium dioxide(TiO₂)

⁴ Wisker-ZnO(W-ZnO)

⁵ Spherical-ZnO(S-ZnO)

⁶ Hexagonal wurtzite

⁷ Cubic rocksalt

⁸ Cubic zincblend

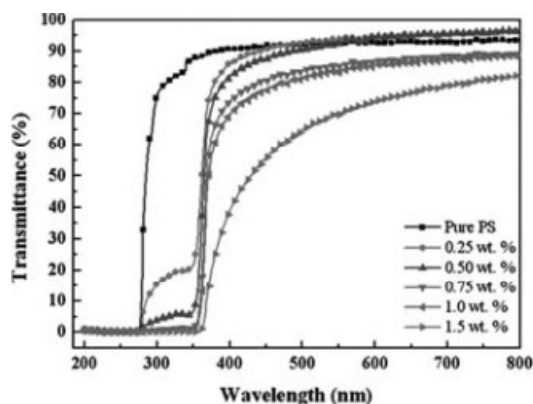
شکل بلوری روتایل^۱، آاناتاس^۲ و بروکیت^۳ وجود دارد. از بین این سه ساختار بلوری، شکل روتایل پایدارتر است و دو شکل دیگر یعنی آاناتاس و بروکیت در اثر حرارت به روتایل تبدیل می‌شوند [۲۲].

۱-۷-۲- نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن

با توجه به اینکه هدف از این تحقیق، تولید و بررسی خواص نانوکامپوزیت پلی‌استیرن می‌باشد، لذا در این بخش به بررسی تحقیقات انجام شده بر نانوکامپوزیت پلی‌استیرن پرداخته خواهد شد. تاکنون نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن با نانوذراتی مانند اکسیدروی، دی‌اکسیدتیتانیوم، گرافیت^۴، گرافیت انبساطی^۵ و نانولوله کربنی تک دیواره^۶ تهیه شده و خواص آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۱، ۲۳-۲۶]. در زیر به صورت مختصر به بررسی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با این نانوذرات پرداخته می‌شود.

۱. نانوکامپوزیت PS/ZnO

یائو^۷ و همکاران فیلم نانوکامپوزیت PS/ZnO را با مقادیر مختلف نانوذره ZnO و با استفاده از حلال کلروفرم تهیه کرده و خواص جذب UV و پایداری حرارتی نانوکامپوزیت را بررسی نمودند. شکل ۱-۳ طیف انتقال UV-Vis فیلم شامل مقادیر متفاوت از ZnO را نشان می‌دهد [۲۴].



شکل ۱-۳ طیف انتقال UV/Vis نانوکامپوزیت PS/ZnO [۲۴].

این محققان گزارش کردند که فیلم پلی‌استیرن خالص، قادر به جذب قابل توجهی از اشعه UV با طول موج بیشتر از ۲۸۰ nm نمی‌باشد، در حالیکه میزان جذب این اشعه برای نانوکامپوزیت حاوی نانوذره بشدت افزایش یافته است. از طریق آمیختن نانوذرات ZnO در پلیمر، فوتون‌های UV به طور مؤثر جذب می‌شوند و با افزایش میزان ZnO میزان

1. Rutile
2. Anatase
3. Brokite
4. Graphite(G)
5. Expanded graphite(EG)
6. Single wall carbone nanotube(SWCNT)
7. Yao