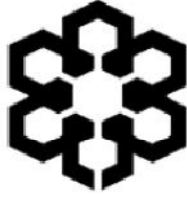


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

پژوهشکده‌ی فرآیند

بررسی توزیع ذرات نانورس در بین فازهای آلیاژ

پلی کربنات / پلی بوتیلن ترفنالات

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی صنایع پلیمر

راضیه مهرابی کوشکی

اساتید راهنما:

دکتر اسماعیل قاسمی

دکتر محمد کرابی

استاد مشاور

دکتر حامد عزیزی

۱۳۹۰

با تشکر از جناب آقای دکتر قاسمی، جناب آقای دکتر کرابی و جناب آقای دکتر عزیزی که معلمان و راهنمایانی دلسوز برای بنده بوده و هستند و در طول انجام پروژه هدایت‌هایشان را از من دریغ نداشتند، به ویژه در نقاط مشکل پروژه همواره امید دهنده و همفکر من بودند تا این پروژه به یاری خداوند مهربان به انجام برسد.

در برابر وجود نازنینتان زانوی ادب بر زمین می‌نهم و امیدوارم که همواره در تمامی مراحل زندگی شخصی و علمی در پناه الطاف الهی موفق و مؤید باشید .

چشمانتان پر فروغ ، دستانتان پر توان و ایمانتان جاودان باد .

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان نامه (رساله) متعلق به پژوهشگاه  
پلیمر و پتروشیمی ایران می باشد.

### تقدیم به

پدر بزرگوارم :

پیشکشی ناچیز به محضر پدر بزرگوار و عزیزم ، او که به من آموخت دردهای بزرگ از آن مردان بزرگ است ، لیکن از آن به کوچکی یاد می کنند و دردهای کوچک از آن مردان کوچک و به من آموخت تا انتخاب کنم که در زمره کدامین باشم

### تقدیم به

مادر مهربانم :

که بدون شنیدن صدای آرامش بخش ایشان گردآوری این مجموعه میسر نبود .  
او که فروغ نگاهش ، گرمی کلامش و روشنی رویش سرمایه جاودانی زندگی من است و وجود پر مهرش به  
رایم عزیزترین است . او که وجودش برایم همه مهر است و مهر و ایثار من به پایش هیچ است و هیچ .

## چکیده

آلیاژ پلی کربنات/ پلی بوتیلن ترفتالات نمونه ای از آلیاژهای دوتایی با محدوده وسیعی از کاربردها می باشد اما سختی پایین، استفاده از آن در بعضی کاربردها را محدود ساخته است که میتوان با افزودن ذرات نانو رس آنرا بهبود داد.

در این تحقیق نانو کامپوزیت بر پایه PC/PBT و سه نوع نانورس Cloisite 20A، Cloisite 15A و Cloisite 30B توسط روش اختلاط مذاب تهیه شدند. هدف از این مطالعه بررسی رفتار مورفولوژیکی و رئولوژیکی نانو کامپوزیت تعیین مکان نانو رس در بین فازهای پلیمری است.

به منظور دستیابی به این اهداف، ابتدا آزمونهای پراش اشعهی ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی مورفولوژی نانو کامپوزیت و نانو رس انجام شد. نتایج آزمون پراش اشعهی ایکس نشان داد که Cloisite 30B در شرایط فرایندی دچار تخریب حرارتی شده است در حالیکه دو نانو رس دیگر مورفولوژی میان افزوده از خود نشان داده اند. نانو کامپوزیت در ترکیب درصد 50/50 از PC/PBT در حضور Cloisite 30B مورفولوژی بهم پیوسته از خود نشان داد و نتایج آزمون SEM ریزتر شدن مورفولوژی نانو کامپوزیت در حضور نانو رس را نشان داد. از طرفی نانو کامپوزیت در حضور نانو رسهای Cloisite 15A و Cloisite 20A مورفولوژی یکپارچه از خود نشان داد.

در گام دوم، آزمون پارامتر ترشوندگی جهت پیش بینی مکان نانو رس و آزمونهای حرارتی دینامیکی مکانیکی (DMTA) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) جهت تعیین مکان نانو رس در بین فازهای پلیمری انجام شدند. آزمون پارامتر ترشوندگی پیش بینی کرد که هر سه نوع نانورس در فاز PBT قرار خواهند گرفت. حضور Cloisite 30B موجب کاهش دمای انتقال شیشه ای فاز پلی کربنات در نانو کامپوزیت 50/50 از PC/PBT شد در حالیکه دمای انتقال شیشه ای فاز پلی بوتیلن ترفتالات تقریباً ثابت ماند. این رفتار نشانگر حضور این نانو رس در فاز پلی کربنات و کاهش آن نشانه تخریب حرارتی این نانورس و آزاد شدن کوچک مولکولها می باشد. دمای انتقال شیشه ای فاز PBT در حضور Cloisite 20A و Cloisite 15A افزایش یافت در حالیکه دمای انتقال شیشه ای فاز PC ثابت ماند که نشان دهنده حضور این نانو رسها در فاز PBT است. آزمون TEM نشان از حضور Cloisite 30B در فاز PC و Cloisite 10A و Cloisite 20A در فاز PBT داشت.

در انتها آزمون رئولوژی جهت تائید مورفولوژی و کسب اطلاعات از مشخصات ویسکوالاستیک مذاب پلیمری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که با افزایش درصد Cloisite 20A مدول ذخیره و ویسکوزیته برشی مختلط نانو کامپوزیت افزایش می یابد در حالیکه حضور Cloisite 30B موجب کاهش مدول ذخیره و ویسکوزیته برشی مختلط نانو کامپوزیت حتی نسبت به آلیاژ پرنشده می شود. Cloisite 15A که بیشترین میزان پراکنش را نشان داده بود، بیشترین مدول ذخیره و ویسکوزیته برشی را نسبت به دو نانو رس دیگر نشان داد. حضور نانورس در نانو کامپوزیت موجب افزایش زمان آسایش گردید به طوریکه در زمان اعمال شده برای آزمون تنها قسمتی از پیک مشاهده گردید.

## فهرست

1	فصل اول.....
3	فصل دوم.....
3	1-2- معرفی پلیمرها.....
3	1-1-2- پلی کربنات.....
5	2-1-2- پلی بوتیلن ترفتالات.....
6	2-2- آلیاژهای پلیمری.....
7	1-2-2- پارامترهای تأثیرگذار بر امتزاج پذیری و امتزاج ناپذیری.....
7	2-2-2- برهم کنش بین سطحی در آمیخته‌های پلیمری.....
8	3-2-2- روش‌های تقویت برهم کنش بین سطحی.....
10	3-2- مکانیزم تشکیل مورفولوژی در سیستم‌های دوفازی پلیمری.....
11	4-2- خاک رس‌ها.....
13	5-2- نانو کامپوزیت‌های پلیمری.....
14	6-2- روش‌های ساخت نانو کامپوزیت‌های پلیمر- نانو خاک رس.....
14	1-6-2- روش محلولی.....
15	2-6-2- روش اختلاط لاتکسی.....
16	3-6-2- روش پلیمریزاسیون درجا.....
16	4-6-2- روش اختلاط مذاب.....
19	5-6-2- روش سل-ژل.....
19	7-2- مورفولوژی نانو کامپوزیت‌های پلیمری.....
20	1-7-2- عواملی موثر بر روی توزیع صفحات نانورس.....
27	2-7-2- توزیع نانو ذرات در آلیاژهای پلیمری.....
29	8-2- بررسی خواص سطحی، بین سطحی و مورفولوژیکی نانو کامپوزیت‌ها.....
33	9-2- رئولوژی سیستم‌های دوفازی.....

34	10-2- رنولوژی پلیمرهای پر شده.....
36	11-2- رنولوژی نانو کامپوزیت های پلیمری.....
36	1-11-2- خواص ویسکوالاستیک خطی.....
39	2-11-2- خواص ویسکوالاستیک غیر خطی.....
41	3-11-2- اثر سازگار کننده.....
43	12-2- نانو کامپوزیت PC/PBT/nanoclay.....
50	13-2- بررسی واکنش انتقال استری در آلیاژ PC/PBT.....
54	فصل سوم.....
54	1-3- مواد مورد استفاده.....
54	1-1-3- پلی کربنات.....
56	2-1-3- پلی بوتیلن ترفتالات.....
57	3-1-3- نانو رس.....
57	2-3- دستگاه های نمونه سازی.....
57	1-2-3- مخلوط کن داخلی.....
58	2-2-3- دستگاه قالبگیری فشاری.....
59	3-3- آزمون های انجام شده.....
59	1-3-3- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
60	2-3-3- آزمون SAXS.....
60	3-3-3- آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM).....
61	4-3-3- آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی (DMTA).....
62	5-3-3- آزمون زاویه تماسی.....
63	6-3-3- آزمون های رنولوژیکی.....



63	.....FTIR آزمون 7-3-3
63	..... 4-3- روش تهیه نمونه ها
63	..... 1-4-3 خشک کردن نانو ذرات و پلیمرها
63	..... 2-4-3 اختلاط مواد در مخلوط کن داخلی
65	..... فصل چهارم
65	..... 1-4- مورفولوژی
65	..... 1-1-4- مورفولوژی نانورس
70	..... 2-1-4- مورفولوژی آلیاژها
81	..... 3-4- بررسی توزیع نانورس به کمک رفتار خیس شدگی
83	..... 4-4- بررسی توزیع نانورس به کمک آزمون DMTA
90	..... 5-4- بررسی توزیع نانورس به کمک آزمون TEM
93	..... 6-4- رئولوژی
102	..... 7-4- تاثیر شرایط فرایندی بر واکنش انتقال استری در آلیاژ PC/PBT
106	..... فصل پنجم
106	..... 1-5- نتیجه گیری
107	..... 2-5- پیشنهادات
108	..... منابع

## فهرست شکل ها

- شکل 2-1 واکنش سنتز پلی کربنات..... 4
- شکل 2-2 فرمول شیمیایی پلی بوتیلن ترفتالات..... 5
- شکل 2-3- عملکرد سازگار کننده (a) زنجیرهای دو پلیمر نفوذ بسیار کمی در فصل مشترک دارند (b) سازگار کننده سبب ایجاد یک فاز مشترک می شود..... 9
- شکل 2-4 ساختار مونت موریلونیت..... 12
- شکل 2-5 شماتیکی از tactoid حاصل از مونت موریلونیت..... 13
- شکل 2-6 - پراکنش لایه ای پلیمر از طریق روش محلولی. (نقاط سیاه نمایان گر مولکول های حلال هستند)..... 15
- شکل 2-7 شماتیکی از تهیه نانو کامپوزیت با روش اختلاط لاتکسی..... 15
- شکل 2-8 شماتیکی از تهیه نانو کامپوزیت با روش پلیمریزاسیون درجا..... 16
- شکل 2-9 شماتیکی از مکانیسم مرحله ای exfoliation ذرات خاک رس در طول فرایند اختلاط مذاب..... 17
- شکل 2-10 تصویر TEM از جدا شدن صفحات سیلیکاتی از یکدیگر در اثر تنش برشی..... 17
- شکل 2-11 شماتیکی از عمل سازگار کننده با ذرات خاک رس و پلیمر..... 18
- شکل 2-12 شماتیکی از مورفولوژی های مختلف از کامپوزیت های پلیمر - خاک رس (a) کامپوزیت امتزاج ناپذیر (b) نانو کامپوزیت intercalated (c) ساختار exfoliated..... 20
- شکل 2-13 مکانیزم Intercalation/exfoliation صفحات نانورس بوسیله پلیمر..... 21
- شکل 2-14 مکانیزم intercalation پلیمر - سازگار کننده - نانورس (a) پلیمر (نقطه چین) و سازگار کننده (خط پر) قابلیت انحلال ندارند (b) پلیمر و سازگار کننده قابلیت انحلال دارند..... 26
- شکل 2-15 ریزنگار TEM نانو ذرات TiO<sub>2</sub> در آلیاژ PP/PET الف: بدون سازگار کننده، ب: در حضور سازگار کننده..... 28
- شکل 2-16 برهمکنش های موجود بین گروه هیدروکسیل ذرات نانو با گروه کربونیل و گروه عاملی سازگار کننده..... 28
- شکل 2-17 - تصویری از زاویه تماس میان قطره و سطح جامد. قطره به عنوان بخشی از کره در نظر گرفته می شود..... 29
- شکل 2-18 - تصاویر TEM آمیزه: (a) PBT/PE (w/w) 10/9 و (b) PBT/PE (w/w) 80/20..... 29
- حاوی 5phr نانورس..... 39
- شکل 2-19 - تغییرات ویسکوزیته برشی صفر با غلظت فیلر..... 35
- شکل 2-20 - شماتیکی از شبکه percolated تشکیل شده توسط tactoid های خاک رس..... 37
- شکل 2-21 - ویسکوزیته و tan به عنوان تابعی از دامنه تغییر فرم با رفتار strain Hardening..... 41
- شکل 2-22 - منحنی Cole-Cole برای نانو کامپوزیت PP با تغییر درصد PP-MA..... 42
- شکل 2-23 - نمودار فاکتور اتلاف بر حسب دما برای نمونه های حاوی نانورسهای مختلف..... 43
- شکل 2-24 - تصاویر TEM نانو کامپوزیتهای شامل (a Cloisite 15A (b Cloisite 20A (c Cloisite 25A (d Cloisite 30B در بزرگنمایی 3µm..... 45

- شکل 25-2 تصاویر TEM نانو کامپوزیتهای شامل a) Cloisite 15A (b Cloisite 20A) در بزرگنمایی 300nm ..... 46
- شکل 26-2 نمودار مدول ذخیره بر حسب بسامد برای نانو رسهای مختلف ..... 47
- شکل 27-2 نمودار ویسکوزیته برشی مختلط بر حسب بسامد برای نانورسهای مختلف ..... 48
- شکل 28-2 واکنش انتقال استری انجام شده در آلیاژ PC/PET ..... 50
- شکل 29-2 طیف FTIR مربوط به PC ..... 51
- شکل 30-2 طیف FTIR مربوط به PBT ..... 52
- شکل 31-2 طیف FTIR مربوط به آلیاژ PC/PBT ..... 52
- شکل 3-1 مخلوط کن داخلی برابندر ..... 58
- شکل 3-2 میکروسکوپ الکترونی روبشی ..... 59
- شکل 3-3 دستگاه SAX ..... 60
- شکل 3-4 دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری ..... 61
- شکل 3-5 دستگاه آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی ..... 62
- شکل 3-6 دستگاه اندازه گیر زاویه تماس ..... 63
- شکل 4-1 نمودار پراش اشعه ایکس در Cloisite 20A خالص و نمونه PC50n22 ..... 66
- شکل 4-2 نمودار پراش اشعه ایکس در Cloisite 15A خالص و نمونه PC50n12 ..... 67
- شکل 4-3 نمودار پراش اشعه ایکس در Cloisite 30B خالص و نمونه های PC50n32 و PC50n34 ..... 68
- شکل 4-4 واکنش حذف هافمن ..... 69
- شکل 4-5 واکنش جانشینی هسته دوست  $SN_2$  ..... 69
- شکل 4-6 ریزنگار SEM از سطح شکست نمونه های بدون نانورس a) PC30 و b) PC50 ..... 71
- شکل 4-7 ریزنگار SEM از سطح شکست نمونه های a) PC30 و b) PC30n32 ..... 71
- شکل 4-8 نمودار فراوانی برای اندازه فاز پخش شده در نمونه های a) PC30 و b) PC30n32 ..... 73
- شکل 4-9 ریزنگار SEM از سطح شکست نمونه های a) PC50 و b) PC50n32 ..... 75
- شکل 4-10 ریزنگار SEM از سطح شکست نمونه های 50 درصد پلی کربنات حاوی 2 درصد از Cloisite 15A (b), Cloisite 20A (a), Cloisite 30B (c) ..... 80
- شکل 4-11 نمودار فاکتور اتلاف ( $Tan \delta$ ) برای پلیمرهای خالص ..... 84
- شکل 4-12 نمودار  $Tan \delta$  برای نمونه حاوی 50 درصد پلی کربنات و فاقد ذرات نانو ..... 85
- شکل 4-13 نمودار فاکتور اتلاف ( $Tan \delta$ ) برای نانو کامپوزیتهای 50 درصد از پلی کربنات حاوی Cloisite 30B ..... 86
- شکل 4-14 نمودار فاکتور اتلاف برای نانو کامپوزیتهای 50 درصد پلی کربنات حاوی Cloisite 15A, Cloisite 20A, Cloisite 30B ..... 89
- شکل 4-15 ریزنگار TEM از نمونه PC50n32 در بزرگنمایی های مختلف ..... 90

- شکل 4-16 ریزنگار TEM از نمونه PC50n22 در بزرگنمایی های مختلف ..... 92
- شکل 4-17 ریزنگار TEM از نمونه PC50n12 در بزرگنمایی های مختلف ..... 92
- شکل 4-18- تاثیر درصد نانو رس Cloisite 20A بر روی مدول ذخیره  $G'$  به عنوان تابعی از بسامد ..... 94
- شکل 4-19- تغییرات گرانروی برشی مختلط بر حسب بسامد برای نمونه های 50 درصد وزنی از پلی کربنات حاوی درصد های مختلف از Cloisite 20A ..... 95
- شکل 4-20- تاثیر درصد Cloisite 20A بر روی  $\tan\delta$  ..... 96
- شکل 4-21- تاثیر درصد نانو رس Cloisite 30B بر روی مدول ذخیره  $G'$  به عنوان تابعی از بسامد در نانو کامپوزیت حاوی 50 درصد از پلی کربنات ..... 96
- شکل 4-22- تغییرات گرانروی برشی مختلط بر حسب بسامد برای نمونه های 50 درصد وزنی از پلی کربنات حاوی درصد های مختلف از Cloisite 30B ..... 97
- شکل 4-23- نمودارهای مدول ذخیره بر حسب بسامد برای نمونه های 50 درصد وزنی از پلی کربنات حاوی نانورس های مختلف ..... 98
- شکل 4-24- نمودار گرانروی برشی مختلط بر حسب بسامد برای نمونه ی حاوی 50 درصد وزنی از پلی کربنات حاوی 2 درصد وزنی از نانو رس های مختلف ..... 99
- شکل 4-25- طیف توزیع زمان آسودگی در مقابل زمان آسودگی برای آلیاژ فاقد نانو رس ..... 100
- شکل 4-26- طیف توزیع زمان آسودگی در مقابل زمان آسودگی برای آلیاژ فاقد نانو و نانو کامپوزیت های حاوی درصد های مختلف از Cloisite 20A ..... 101
- شکل 4-27- طیف توزیع زمان آسودگی در مقابل زمان آسودگی برای آلیاژ فاقد نانو و نانو کامپوزیت های حاوی نانورس های مختلف ..... 101
- شکل 4-28- مدول بدون بعد اتلاف برای آلیاژ 50/50 از PC/PBT و PC و PBT ..... 102
- شکل 4-29- میکروگراف SEM آلیاژ 50/50 از PC/PBT ..... 103
- شکل 4-30- طیف FTIR آلیاژ 50/50 از PC/PBT تهیه شده در دمای  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  و زمان 10 دقیقه ..... 103
- شکل 4-31- طیف FTIR نمونه های تهیه شده در دماهای (a)  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  و (b)  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  و زمان 10 دقیقه ..... 104
- شکل 4-32- طیف FTIR نمونه های تهیه شده در زمانهای فرایند (a) 10 و (b) 16 دقیقه و دمای  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  ..... 105

## فهرست جدولها

44	جدول 1-2 دمای انتقال شیشه ای فاز قالب PC.....
55	جدول 1-3 مشخصات پلی کرینات استفاده شده در این تحقیق.....
56	جدول 2-3 مشخصات پلی بوتیلن ترفتالات استفاده شده در این تحقیق.....
57	جدول 3-3 مشخصات نانو رسهای استفاده شده در این تحقیق.....
64	جدول 3-3 مشخصات و ترکیب درصد نمونه ها.....
66	جدول 1-4 مشخصات پراش پرتو ایکس نانورسهای خالص و نانوکامپوزیتهای حاوی نانورس.....
82	جدول 2-4 مقادیر کشش سطحی در دمای اتاق و دمای فرایند.....
83	جدول 3-4 مقادیر انرژی های سطحی و پارامتر ترشوندگی از دو روش متوسط هارمونیک و ژئومتریک.....
87	جدول 4-4 مقادیر انتقال شیشه ای در حضور Cloisite30B.....
89	جدول 5-4 مقادیر انتقال شیشه ای در حضور نانورسهای مختلف.....

## فصل اول

### مقدمه

ماده کامپوزیتی به ترکیبی از دو یا چند ماده جدا اطلاق می‌شود که دارای مرز مشخصی در میان یکدیگر باشند. این ترکیب می‌تواند از موادی همسان مانند دو فلز و یا گونه‌های متفاوت مانند یک شیشه و یک پلاستیک تشکیل شده باشد. کامپوزیت‌ها از نگرش‌های مختلف می‌توانند به دسته‌های گوناگونی تقسیم بندی شوند. ساده ترین تقسیم‌بندی این است که بر اساس شکل پرکننده‌ها (ذره‌ای، فیبری، صفحه‌ای) انجام شود؛ تقسیم‌بندی دیگر می‌تواند به لحاظ نوع ماتریسی که به عنوان پیوند دهنده استفاده می‌شود (کامپوزیت‌های پایه فلزی، کامپوزیت‌های پایه پلیمری و کامپوزیت‌های پایه سرامیکی) صورت گیرد. اگر حداقل یکی از ابعاد پرکننده‌های موجود در کامپوزیت در حد نانومتر باشد، به این نوع از کامپوزیت‌ها، نانو کامپوزیت اطلاق می‌شود.

از مهمترین خصوصیات نانو کامپوزیت‌های پلیمری می‌توان به بهبود خواص مکانیکی، خواص عبورناپذیری و خواص آتشگیری در اثر حضور پرکننده نانو اشاره کرد. مواد پرکننده درون نانو کامپوزیت‌ها می‌توانند شامل خاک رس‌های طبیعی نظیر مونت‌موریلونیت، هکتوریت، ساپونیت، ورمیکولیت، اکتوسیلیکات و ... و همچنین خاک‌های رس سنتزی نظیر فلوروهکتوریت و هیدروتالکیت و ... باشند. در بین تمام ترکیبات معدنی، خاک رس نوع مونت‌موریلونیت بطور گسترده برای تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود. این نوع از خاک رس از لایه‌های سیلیکاتی با ضخامت 1 نانومتر و بعد جانبی 100 نانومتر تا یک میکرون تشکیل شده‌اند. آنها دارای کاتیون‌های تبادلی پذیر در فضاها بین لایه‌ها بوده و این کاتیون‌ها می‌توانند به آسانی توسط تبادل کاتیونی با یون‌های آلی اصلاح شوند. خواص بهبود یافته نانو کامپوزیت‌های پلیمر - خاک رس را می‌توان

به ساختار نانومقیاس تشکیل شده، مقدار نسبت منظر<sup>1</sup> بالاتر، سطح مخصوص خاک‌های رس معدنی و برهمکنش قوی بین زنجیرهای مولکولی پلیمر و لایه‌های سیلیکاتی نسبت داد.

بیشتر مطالعات روی نانوکامپوزیت های بر پایه یک جزء پلیمری صورت گرفته است و مطالعات کمی روی نانوکامپوزیتهای بر پایه آلیاژ پلیمری صورت گرفته است. مطالعات نشان داده اند که خواص آلیاژ های پلیمری نه تنها به خواص اجزاء بستگی دارد بلکه به مورفولوژی ایجاد شده نیز بستگی دارد.

آلیاژ پلی کربنات<sup>2</sup> / پلی بوتیلن ترفتالات<sup>3</sup> نمونه ای از آلیاژهای دوتایی با محدوده وسیعی از کاربردها می باشد. در این آلیاژ پلی کربنات با ساختار غیربلوری خواصی نظیر مدول و مقاومت بالا ، دمای کاربری بالا و چقرمگی بالا را فراهم می کند. اما مقاومت کم در برابر حلال و هیدرولیز از معایب این پلیمر است. از این رو آلیاژ کردن این پلیمر با پلی بوتیلن ترفتالات می تواند خواصی نظیر مقاومت حرارتی و شیمیایی بالایی را فراهم کند. این آلیاژ کاربردهای زیادی مخصوصا در صنعت اتومبیل دارد. اما سختی پایین آن استفاده از آنرا در کاربردهایی که سختی بالایی نیاز است محدود می کند ، سختی این آلیاژ را می توان با استفاده از مواد تقویت کننده مانند نانو رس بهبود داد.

روند نگارش این پایان نامه بدین شیوه است که در فصل دوم مروری بر پلیمرهای پلی کربنات، پلی بوتیلن ترفتالات و آلیاژ PC/PBT انجام می شود، بعد از آن مروری بر نانوکامپوزیت های پلیمری و توزیع ذرات نانو در آلیاژهای پلیمری خواهیم داشت. در فصل سوم مشخصات مواد و تجهیزات مورد استفاده در پروژه به علاوه- ی آزمون‌های انجام شده شرح داده شده است. در ادامه‌ی فصل تجربی روش‌های انجام کار شامل روش تهیه‌ی نمونه نانو کامپوزیتی توضیح داده می‌شود. فصل چهارم بحث پیرامون نتایج به دست آمده از آزمون‌های مختلف است. در این فصل ابتدا به بررسی مورفولوژی نانورس و مورفولوژی آلیاژ پرداخته می شود و در ادامه زاویه تماس پلیمر-نانوذره و محاسبه آن شرح داده می شود. در پایان نیز توزیع ذرات نانو در آلیاژ توسط آزمون های مختلف از جمله زاویه تماس آنالیز دینامیکی حرارتی مکانیکی<sup>4</sup> (DMTA) و آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>5</sup> (TEM) بررسی می گردد.

<sup>1</sup> Aspect Ratio

<sup>2</sup> polycarbonate

<sup>3</sup> poly[butylene terephthalate]

<sup>4</sup> Dynamic Mechanic Thermal Analysis

<sup>5</sup> Transmission Electron Microscopy

## فصل دوم

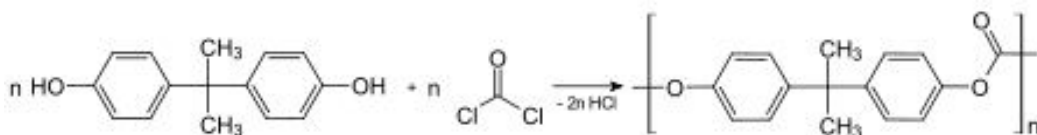
### تئوری و مروری بر مطالعات انجام شده

در این بخش ابتدا به معرفی اجزای نانو کامپوزیت شامل پلی کربنات و پلی بوتیلن ترفتالات و سپس به بررسی انواع مختلف نانو خاک رس ها، ساختار شیمیایی و طبقه بندی آنها می پردازیم. در ادامه روشهای تهیه نانو کامپوزیت های پلیمری شرح داده می شود و در نهایت مروری بر مطالعات انجام شده در مورد تأثیر نانو خاک رس ها بر روی مورفولوژی نانو کامپوزیت ها و توزیع ذرات نانو در آلیاژهای پلیمری خواهیم داشت.

#### 1-2- معرفی پلیمرها

##### 1-2-1- پلی کربنات

پلی کربناتها یک دسته بسیار مفید از پلیمرها هستند که اکثریت آنها بر پایه بیس فنل A<sup>6</sup> (BPA) و تحت نامهای تجاری لگزان<sup>7</sup> (ساخت شرکت جنرال الکتریک) و ماکرولون<sup>8</sup> (تولید Bayer) هستند. عمومی ترین ترین واکنش برای تهیه پلی کربنات واکنش بین بیس فنل A و فسژن<sup>9</sup> است که میتوان آنرا به صورت زیر نوشت:



شکل 1-2- واکنش سنتز پلی کربنات

<sup>6</sup> bisphenolA

<sup>7</sup> Lexan

<sup>8</sup> Makrolon

<sup>9</sup> phosgene



پلی کربناتهای برپایه BPA آمورف بوده و دمای انتقال شیشه ای در محدوده  $145-155^{\circ}\text{C}$  دارند و برای کاربردهایی که شفافیت نوری، مقاومت ضربه استثنایی و چکش خواری<sup>10</sup> در دمای اتاق و حتی در پایین دمای اتاق نیاز است، مناسب هستند. Tg پلی کربنات حدود  $150^{\circ}\text{C}$  است که به طور غیرمعمول در مقایسه با سایر ترموپلاستیکها نظیر پلی استایرن ( $100^{\circ}\text{C}$ )، پلی اتیلن ترفتالات ( $69^{\circ}\text{C}$ ) و نایلون 6-6 ( $45^{\circ}\text{C}$ ) بالاتر است. دمای انتقال شیشه ای بالای آن می تواند مربوط به ساختار پلیمر باشد، محدوده تغییرات کنفورماسیونی و بیشتر بودن جرم مولکولی مونومرها نسبت به مونومرهای اکثر پلیمرها دلیل دمای انتقال شیشه ای بالای PC بوده و برای استفاده از پلی کربنات در بسیاری از کاربردها بسیار مهم است. زیرا دمای انتقال شیشه ای به عنوان نقطه ای که در آن مولکولها شروع به حرکت می کنند، در تعیین بسیاری از خواص پلیمر مانند ثبات ابعادی، مقاومت به خزش و دمای نهایی استفاده مهم است. پلی کربنات همچنین مقاومت به شعله خوب از خود نشان می دهد. داویس<sup>11</sup> و همکارانش نشان دادند که  $\text{CO}_2$  و فنول و بیس فنل A به عنوان محصولات اصلی فرار، همراه با مقدار کمی از محصولات جانبی CO، فنلهای اکیل و دی فنیل کربنات هستند. آنها براین باورند که گروههای کربنات باز آرای شده، همراه با هیدرولیز و الکل لیز و همچنین واحدهای زانتون در حین تخریب حرارتی ایجاد می-شوند.

اکثر پلی کربناتها در حلال متیلن کلراید<sup>12</sup> محلول هستند، سایر حلالهای کلردار مانند کلروفرم<sup>13</sup>، سیس-1- و 2- دی کلرواتیلن<sup>14</sup>، دی کلرومتان<sup>15</sup> و ... نیز حلالهای خوبی برای PC هستند. پلی کربناتهای BPA دارای مقاومت عالی در برابر هیدرولیز هستند. تماس طولانی مدت با آب در  $100^{\circ}\text{C}$  یا مدت زمان متوسط در  $110^{\circ}\text{C}$  اثر کمی بر PC دارد اما افزایش زمان منجر به شکنندگی آن می شود.

پلی کربناتهای BPA پایداری حرارتی عالی مخصوصاً در غیاب اکسیژن و آب از خود نشان می دهند. پلیمر شده ممکن است در دمای  $320^{\circ}\text{C}$  به مدت چند ساعت یا دمای  $330-350^{\circ}\text{C}$  برای یک مدت کوتاه فقط مقدار کمی تخریب از خود نشان دهد.

پلی کربناتهای BPA در دمای اتاق مدول و مقاومت کششی شبیه دیگر پلیمرهای ترموپلاستیک آمورف دارد اما مقاومت به ضربه و چکش خواری به طور غیرمعمول بالاست. در حالیکه بیشتر پلیمرهای آمورف در زیر Tg شان شیشه مانند و شکننده اند، پلی کربنات تا حدود  $10^{\circ}\text{C}$ - چکش خوار باقی می ماند.

<sup>10</sup> ductility

<sup>11</sup> Davis

<sup>12</sup> methylene chloride

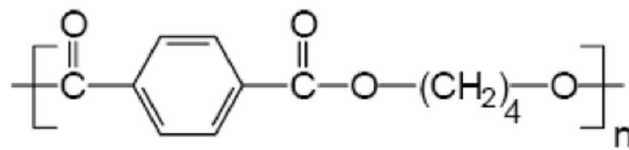
<sup>13</sup> chloroform

<sup>14</sup> cis-1,2-dichloroethylene

<sup>15</sup> dichloromethane

پلی بوتیلن ترفتالات (شکل 2-2) یکی از اعضای خانواده پلی استر (پلیمرهای خطی شامل گروه‌های استری) هستند که کاربردهای زیادی دارند. BPT ترموپلاستیک از واکنش پلیمریزاسیون تراکمی 1، 4- بوتان دیول<sup>16</sup> با دی متیل ترفتالات<sup>17</sup> تهیه می‌شود.

فرایند پلیمریزاسیون PBT در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول (مرحله انتقال استری) بیشیدروکسی بوتیل ترفتالات<sup>18</sup> (BHBT) از واکنش انتقال استری 4- دی متیل ترفتالات<sup>19</sup> (DMT) با 1 و 4- بوتان دیول<sup>20</sup> تشکیل می‌شود. در مرحله دوم (مرحله پلیمریزاسیون تراکمی)، BHBT با حذف 1 و 4- بوتان دیول به PBT تبدیل می‌شود.



شکل 2-2- فرمول شیمیایی پلی بوتیلن ترفتالات

به دلیل فرایند آسان و بلورینگی سریع، ترکیبات PBT تهیه شده به روش قالبگیری فشاری به سرعت متداولتر از ترکیبات PET شدند. خواصی نظیر مقاومت مکانیکی بالا، مقاومت حرارتی بالا، پایداری ابعادی و شیمیایی از دلایل اولیه موفقیت این پلاستیک مهندسی است. خواص PBT به شدت تحت تأثیر میزان بلورینگی و مورفولوژی به دست آمده بعد از فرایند است. PBT یکی از اعضای برجسته ترموپلاستیکهای مهندسی است و با خواصی نظیر الف) سختی و مقاومت بالا، ب) چقرمگی بالا در دماهای پایین، پ) دمای انحراف حرارتی بالا<sup>21</sup>، ت) مقاومت تنش - ترک بالا، ج) مقاومت بالا در مقابل سوختها، روغنها، چربی‌ها و حلالهای زیادی، چ) ضرایب انبساط خطی پایین، ح) جذب آب کم، ن) خواص پوشش‌دهی خوب، و) فرایندپذیری خوب شناخته میشود. PBT برای کاربردهای الکتریکی، اتومبیل، قطعات ماشین و ... مناسب است.

## 2-2- آلیاژهای پلیمری

امروزه بسیاری از تولید کنندگان و صاحبان صنایع پلیمری، تلاش می‌کنند تا ترکیباتی خاص از پلیمرها را از طریق آلیاژ کردن و یا مخلوط کردن آنها تولید کنند و دیگر تأکیدی بر تولید پلیمرهای جدید ندارند. آمیخته‌سازی پلیمرها روشی ارزان و مؤثر برای تولید موادی با خواصی ویژه است. با این روش، نه تنها می‌توان

<sup>16</sup> 1,4-butanediol

<sup>17</sup> dimethyl terephthalate

<sup>18</sup> bishydroxybutyl terephthalate

<sup>19</sup> 4 dimethyl terephthalate

<sup>20</sup> 1,4-butanediol

<sup>21</sup> HDT

خواص مکانیکی، شیمیایی و فرآیندپذیری را بهبود داد، بلکه همچنین می‌توان به محصولی با کلیه خواص مورد نظر دست یافت.

آمیخته‌های پلیمری، مخلوطی از حداقل دو پلیمر و یا کوپلیمر هستند. مهم‌ترین عامل در آلیاژسازی و ایجاد یک مخلوط پلیمری، امتزاج‌پذیری و سازگاری اجزای مخلوط است. به‌طور کلی آلیاژها و آمیخته‌های پلیمری از نظر سازگاری به دو دسته اصلی آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌پذیر و آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر تقسیم می‌شوند [1].

1- آمیخته‌های امتزاج‌پذیر: امتزاج‌پذیری واژه‌ای نظری و ترمودینامیکی است. وقتی این واژه به کار می‌رود که پلیمرها تا سطح اندازه مولکولی بتوانند با یکدیگر مخلوط شوند و با کنار هم قرار گرفتن، دو فاز متفاوت به‌وجود نیاید. معمولاً گرمای اختلاط این آلیاژها منفی است (اختلاط گرماده).

2- آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر: در این دسته از مواد، به دلیل عدم تمایل به اختلاط در دو پلیمر، گرمای اختلاط مثبت می‌شود و دو ماده به‌صورت دو جزء مجزا از هم جدا می‌شوند.

برای این که دو پلیمر به‌طور کامل امتزاج‌پذیر باشند و مولکول‌های آنها بتوانند در جوار یکدیگر قرار گیرند، بر اثر مخلوط کردن کاهش انرژی آزاد مخلوط ( $\Delta G$ ) ضروری است. انرژی آزاد از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

در این رابطه  $\Delta H$  آنتالپی مخلوط است که به جاذبه یا دافعه بین دو پلیمر بستگی دارد.  $\Delta S$  آنتروپی مخلوط است و تصادفی شدن و بی‌نظمی در شکل و قرارگیری مولکول‌ها را نشان می‌دهد. اگر دو پلیمر با هم مخلوط شوند، چون تفاوت چندانی در اندازه مولکول‌های آنها وجود ندارد،  $\Delta S$  تغییر تغییر زیادی نخواهد داشت و نمی‌تواند دافعه بین مولکول‌های همانند را جبران کند. بنابراین بیشتر مخلوط‌های پلیمری امتزاج‌پذیر نیستند و در دو فاز - هرچند در اندازه بسیار کوچک - در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند.

#### 2-2-1- پارامترهای تأثیرگذار بر امتزاج‌پذیری و امتزاج‌ناپذیری

امتزاج‌پذیری و امتزاج‌ناپذیری آمیخته‌های پلیمری وابسته به چندین عامل است که برخی از آنها عبارتند

از:

1- قطبیت: پلیمرهایی با ساختار مشابه و یا قطبیت مشابه، تمایل بیشتری برای اختلاط داشته و شانس بیشتری برای تشکیل آمیخته‌های امتزاج‌پذیر دارند. اختلاف زیاد در قطبیت معمولاً سبب امتزاج‌ناپذیری می‌شود.

2- برهم‌کنش میان گروه‌های خاص: پلیمرهایی که از طریق پیوند هیدروژنی و ... به سمت یکدیگر کشیده می‌شوند، معمولاً تمایل به ایجاد امتزاج‌پذیری دارند.

3- وزن مولکولی: در اختلاط، آنتروپی با عکس وزن مولکولی متناسب است. بنابراین با کاهش وزن مولکولی، امتزاج‌پذیری افزایش می‌یابد. پلیمرهایی با وزن مولکولی مشابه معمولاً امتزاج‌پذیرند، درحالی‌که پلیمرهایی با وزن مولکولی‌های مختلف ممکن است امتزاج‌ناپذیر باشند، حتی اگر ساختار مشابهی داشته باشند.

4- با هم بلوری شدن<sup>22</sup>: پلیمرهای بلوری شونده ممکن است در حالت مذاب به‌خوبی با یکدیگر مخلوط شده و امتزاج‌پذیر باشند؛ اما در هنگام سرد شدن، هر یک جداگانه ساختار بلوری خود را انتخاب کرده و بلورهای خود را از هم جدا می‌سازند [2].

#### 2-2-2- برهم‌کنش بین‌سطحی در آمیخته‌های پلیمری

به‌طور کلی در سیستم‌های امتزاج‌ناپذیر دو فازی، ناحیه‌ای با ضخامت محدود در فصل مشترک میان دو فاز تشکیل می‌شود که در آن ترکیب درصد اجزا و انرژی بین‌سطحی پیوسته از توده یک فاز تا دیگری تغییر می‌کند. بنابراین، واژه معمول سطح مشترک چیزی فراتر از یک تعبیر ریاضی و از نظر ابعادی دارای ضخامتی است که می‌تواند بسته به میزان سازگاری دو فاز، متغیر باشد. به بیان دیگر، سطح مشترک را می‌توان به‌عنوان یک فاز سوم که مشخصه‌های رئولوژیکی و ترمودینامیک خاص خود را دارد در نظر گرفت. ضخامت سطح مشترک (L) به میزان برهم‌کنش بین دو فاز بستگی دارد و می‌تواند به‌عنوان یک پارامتر بیان‌کننده میزان برهم‌کنش مطرح شود.

پارامتر دیگری که با آن می‌توان میزان برهم‌کنش بین فازی را ارزیابی کرد، کشش بین‌سطحی است که بیانگر کار بازگشت‌پذیر برای ایجاد واحد بین سطح است.

$$\gamma = (\delta G / \delta A)_{T,P,n}$$

$\gamma$  کشش بین‌سطحی، G انرژی آزاد گیبس کل سیستم، A مساحت سطح مشترک، T دما، P فشار و n کل تعداد مول‌های ماده در سیستم است.

<sup>22</sup> Co-crystallization