

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

مطالعه اثر نانورس بر ریزساختار، عبورپذیری و خواص مکانیکی فیلم های پلیمری
بر پایه آلیاژ LDPE/LLDPE/PA6

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر

مهین گل شیرازی

استاد راهنما

دکتر محمود معصومی

دکتر روح اله باقری




دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - گرایش پلیمر خانم مهین گل شیرازی
تحت عنوان

مطالعه اثر نانورس بر ریزساختار، خواص مکانیکی و عبورپذیری فیلم های پلیمری بر پایه آلیاژ
LDPE/LLDPE/PA6

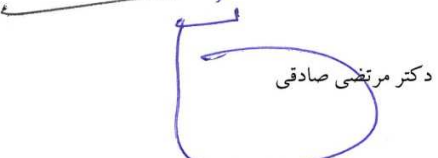
در تاریخ ۹۱/۱۱/۳ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.


دکتر محمود معصومی

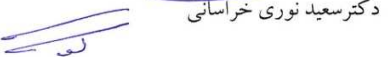
۱- استاد راهنمای پایان نامه


دکتر روح اله باقری

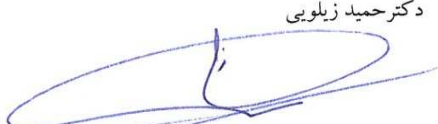
۲- استاد راهنمای پایان نامه


دکتر مرتضی صادقی

۳- استاد داور


دکتر سعید نوری خراسانی

۴- استاد داور


دکتر حمید زیلویی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

تقدیر و تشکر

سپاس بی‌کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونان شد و به بهمنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه‌چینی از علم و معرفت را روزمان ساخت.

باتقدیر و تشکر شایسته از اساتید فریخته‌ام جناب آقای دکتر معصومی و جناب آقای دکتر باقری که بارها بهمانی‌های خود راه‌گشایم در این مسیر بوده‌اند و انجام این پروژه در محضر ایشان لطفی بزرگ برای من بوده است.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

ضمن تشکر و سپاس بی کران، با افتخار تقدیم می نمایم به:

پدر بزرگوار و مادر مهربانم:

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که بهترین پشتیبانم بوده است.

همسر عزیزم:

به پاس زحمات بی دریغش و باران محبتش که مایه دلگرمی من در این راه بوده است.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	هشت
فهرست اشکال	دوازده
فهرست جداول	پانزده
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه	۲
فصل دوم: تئوری و مروری بر کارهای پژوهشی مرتبط	
مقدمه	۵
۱-۲- پلی اتیلن	۵
۲-۲- پلی آمید	۶
۳-۲- آلیاژهای پلیمری	۸
۱-۳-۲- ریزساختار آلیاژهای پلیمری	۹
۲-۳-۲- عوامل موثر بر تشکیل ریزساختار در آلیاژهای پلیمری	۱۰
۳-۳-۲- سازو کار های تشکیل ریزساختار در آلیاژهای پلیمری	۱۰
۴-۳-۲- نقش سازگارکننده در ریزساختار آلیاژ	۱۲
۵-۳-۲- ریزساختار هر دو پیوسته	۱۲
۶-۳-۲- روش هایی برای شناسایی ساختار هر دو پیوسته	۱۳
۴-۲- نانو کامپوزیت آلیاژها	۱۴
۱-۴-۲- ساختار و خواص سیلیکات های لایه ای	۱۴
۲-۴-۲- ساختار و خصوصیات رس های اصلاح شده با مواد آلی	۱۵
۳-۴-۲- ساختار نانو کامپوزیت های پلیمر- سیلیکات های لایه ای	۱۷

- ۱۸..... ۴-۴-۲- روش های تهیه پلیمرهای نانو کامپوزیت
- ۲۱..... ۵-۴-۲- تعیین مشخصات نانو کامپوزیت ها
- ۲۲..... ۶-۴-۲- بررسی ریزساختار
- ۲۳..... ۵-۲- خاصیت ممانعت در برابر نفوذ در فیلم های پلیمری
- ۲۳..... ۱-۵-۲- نفوذ در نانو کامپوزیت ها
- ۲۴..... ۲-۵-۲- نفوذ در آلیاژهای پلیمری
- ۲۵..... ۳-۵-۲- روش اندازه گیری عبورپذیری گازی
- ۲۶..... ۶-۲- مروری بر کارهای پژوهشی
- ۲۶..... ۱-۶-۲- آلیاژ پلی اتیلن/ پلی آمید
- ۳۰..... ۲-۶-۲- نانو کامپوزیت آلیاژ پلی اتیلن/ پلی آمید/ نانورس
- ۳۲..... ۳-۶-۲- تاثیر میزان تنش بر پراکندگی لایه های نانورس در نانو کامپوزیت ها
- ۳۳..... ۴-۶-۲- اثر نانورس بر شکل گیری ریزساختار در نانو کامپوزیت آلیاژها
- ۳۴..... ۵-۶-۲- تاثیر نانورس بر ایجاد ریزساختار هر دو پیوسته
- ۳۶..... ۷-۲- هدف از پژوهش حاضر

فصل سوم: مواد اولیه و تجهیزات

- ۳۷..... مقدمه
- ۳۷..... ۱-۳- مواد اولیه
- ۳۷..... ۱-۱-۳- پلی اتیلن
- ۳۸..... ۲-۱-۳- پلی آمید ۶
- ۳۹..... ۳-۱-۳- پلی اتیلن گرافت شده با مالئیک انیدرید (HDPE-g-MA)
- ۳۹..... ۴-۱-۳- نانورس
- ۴۱..... ۵-۱-۳- آنتی اکسیدانت
- ۴۱..... ۶-۱-۳- حلال

۴۱	۲-۳- دستگاه ها و تجهیزات مورد استفاده در تهیه نمونه ها
۴۱	۳-۲-۱- مخلوط کن داخلی
۴۲	۳-۲-۲- دستگاه اکسترودر دو پیچه
۴۲	۳-۲-۳- اکستروژن فیلم به روش غلتک سرد
۴۳	۳-۲-۴- دستگاه قالب گیری تحت فشار
۴۳	۳-۲-۵- آون خلا
۴۳	۳-۳- تهیه آلیاژها و نانو کامپوزیت های آلیاژی
۴۳	۳-۳-۱- تهیه آلیاژ (LDPE+LLDPE)/PA
۴۵	۳-۳-۲- تهیه نانو کامپوزیت آلیاژها
۴۶	۳-۳-۳- تهیه فیلم به روش غلتک سرد
۴۷	۳-۴- آزمون های مورد استفاده در بررسی و تعیین مشخصات نمونه ها
۴۷	۳-۴-۱- آزمون FTIR
۴۷	۳-۴-۲- آزمون پراش اشعه ایکس
۴۷	۳-۴-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی
۴۸	۳-۴-۴- استخراج حلالی فاز پراکنده
۴۸	۳-۴-۵- آزمون کشش
۴۸	۳-۴-۶- اندازه گیری عبورپذیری گاز اکسیژن
۵۰	۳-۴-۷- آزمون اتلاف ناشی از احتراق

فصل چهارم: بحث و نتایج

۵۱	مقدمه
۵۱	۴-۱- اثر سازگارکننده بر روی آلیاژ
۵۱	۴-۱-۱- سازگارسازی درجا

۵۲.....	۲-۱-۴- بررسی تشکیل کوپلیمر پیوندی.....
۵۳.....	۳-۱-۴- اثر ترتیب افزودن سازگارکننده
۵۸.....	۲-۴- بررسی نوع و میزان نانورس در نانوکامپوزیت آلیاژ (LDPE+LLDPE)/PA
۵۸.....	۱-۲-۴- بررسی نوع نانورس در نانوکامپوزیت آلیاژ
۷۱.....	۲-۲-۴- بررسی تاثیر میزان نانورس بر روی خواص نانوکامپوزیت آلیاژ.....
۷۷.....	۳-۴- بررسی اثر تغییر شرایط دمایی بر ریزساختار و خواص آلیاژ.....
۷۷.....	۱-۳-۴- نتایج ریزساختار
۷۹.....	۲-۳-۴- نتایج خواص مکانیکی
۸۱.....	۳-۳-۴- نتایج خواص عبورپذیری
۸۲.....	۴-۴- بررسی تغییر ریزساختار در دو فرآیند اختلاط و تهیه فیلم در نانوکامپوزیت آلیاژها

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۸۵.....	۱-۵- نتیجه گیری.....
۸۸.....	۲-۵- پیشنهادات
۸۹.....	مراجع

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲- نحوه تهیه پلی آمید ۶و۶.....	۷
شکل ۲-۲- نحوه تهیه پلی آمید ۶.....	۷
شکل ۳-۲- انواع ریزساختار در آلیاژهای امتزاج ناپذیر	۱۰
شکل ۴-۲- نمایی از ساختار نانوسیلیکات لایه ای	۱۶
شکل ۵-۲- انواع ساختار نانوکامپوزیت ها	۱۷
شکل ۶-۲- مراحل مختلف پلیمریزاسیون درجا.....	۱۸
شکل ۷-۲- مراحل مختلف فرایند محلول	۱۹
شکل ۸-۲- مراحل مختلف تولید نانوکامپوزیت به روش مذاب	۲۰
شکل ۹-۲- نفوذ در بین آلیاژهای پلیمری	۲۴
شکل ۱۰-۲- توزیع زمان اقامت برای طراحی های مختلف پیچ	۳۳
شکل ۱۱-۲- نمودار XRD برای نمونه های مختلف تهیه شده با طراحی پیچ های مختلف	۳۳
شکل ۱-۳- شمایی از تهیه فیلم به روش غلتک سرد	۴۳
شکل ۲-۳- شکل شماتیک از دستگاه اندازه گیری عبورپذیری گاز در غشاء	۴۹
شکل ۱-۴- منحنی گشتاور-زمان در حین اختلاط	۵۲
شکل ۲-۴- نمودار FTIR نمونه های PEGMA/PA , PEGMA, PA	۵۳
شکل ۳-۴- شماتیک واکنش بین گروه های عاملی در سازگارکننده و پلی آمید	۵۴
شکل ۴-۴- تصاویر FE-SEM نمونه های (a مرجع، (b روش اول (BM(1، (c روش دوم (BM(2، (d روش سوم (BM(3، بزرگنمایی ۱۵۰۰	۵۶
شکل ۵-۴- مدول کششی نمونه مرجع و نمونه های حاصل از سه روش سازگارسازی	۵۶
شکل ۶-۴- استحکام کششی نمونه مرجع و نمونه های حاصل از سه روش سازگارسازی	۵۷

- شکل ۴-۷- درصد ازدیاد طول نمونه مرجع و نمونه های حاصل از سه روش سازگار سازی ۵۸
- شکل ۴-۸- نمودار XRD نانورس خالص CL15A، نانو کامپوزیت آلیاژ بدون سازگار کننده (BCA3) و با سازگار کننده (BMCA3) ۶۰
- شکل ۴-۹- نمودار XRD نانورس خالص CL30B، نانو کامپوزیت آلیاژ بدون سازگار کننده (BCB3) و با سازگار کننده (BMCB3) ۶۰
- شکل ۴-۱۰- تصاویر FE-SEM از سطح شکست فیلم ها با دو بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ در جهت عمود بر کشش PE/PA (a,b) و PE/PA/CL 15A (c,d) و PE/PA/PEgMA/CL15A (e,f) ۶۳
- شکل ۴-۱۱- تصاویر FE-SEM از سطح شکست فیلم هادر جهت موازی با کشش با بزرگنمایی ۱۰۰۰ (a) و (b) PE/PA و PE/PA/CL 15A (c) و PE/PA/PEgMA/CL15A (c) ۶۴
- شکل ۴-۱۲- تصاویر FE-SEM از سطح شکست فیلم هادر جهت عمود بر کشش با بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ (a,b) و PE/PA (a,b) و PE/PA/CL30B (c,d) و PE/PA/PEgMA/CL30B (e,f) ۶۵
- شکل ۴-۱۳- تصاویر FE-SEM از سطح شکست فیلم هادر جهت موازی با کشش با بزرگنمایی ۱۰۰۰ (a) و (b) PE/PA و PE/PA/CL30B (c) و PE/PA/PEgMA/CL30B (c) ۶۶
- شکل ۴-۱۴- مدول کششی نمونه مرجع و نانو کامپوزیت آلیاژها ۶۷
- شکل ۴-۱۵- استحکام کششی نمونه مرجع و نانو کامپوزیت آلیاژها ۶۸
- شکل ۴-۱۶- درصد ازدیاد طول در نمونه مرجع و نانو کامپوزیت آلیاژها ۶۹
- شکل ۴-۱۷- نتایج خواص عبورپذیری نمونه مرجع و نانو کامپوزیت آلیاژها ۷۰
- شکل ۴-۱۸- تصاویر FE-SEM نانو کامپوزیت های PE/PA/PEgMA/CL30B در جهت عمود بر کشش با دو بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ (a,b) ۳ phr (c,d) ۴ phr (e,f) ۵ phr نانورس ۷۲
- شکل ۴-۱۹- تصاویر FE-SEM نانو کامپوزیت های PE/PA/PEgMA/CL30B در جهت موازی با کشش با بزرگنمایی ۱۰۰۰ (a) ۳ phr (b) ۴ phr (c) و ۵ phr نانورس ۷۳
- شکل ۴-۲۰- مدول کششی نمونه مرجع و نانو کامپوزیت آلیاژها با مقادیر مختلف نانورس CL30B ۷۵
- شکل ۴-۲۱- استحکام کششی نمونه مرجع و نانو کامپوزیت آلیاژها با مقادیر مختلف نانورس CL30B ۷۵

- شکل ۴-۲۲- درصد ازدیاد طول در نمونه مرجع و نانو کامپوزیت آلیاژها با مقادیر مختلف نانورس CL30B ۷۶
- شکل ۴-۲۳- میزان عبورپذیری نمونه مرجع و نانو کامپوزیت آلیاژها با افزایش درصد نانورس CL30B ۷۶
- شکل ۴-۲۴- تصاویر FE-SEM نانو کامپوزیت آلیاژ PE/PA/PEgMA/CL30B3 در جهت عمود بر کشش در دو بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ در (a,b) پروفایل دمایی بالا (c,d) پروفایل دمایی پایین ۷۸
- شکل ۴-۲۵- تصاویر FE-SEM نانو کامپوزیت آلیاژ PE/PA/PEgMA/CL15A,3 در جهت عمود بر کشش در دو بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ در (a,b) پروفایل دمایی بالا (c,d) پروفایل دمایی پایین ۷۹
- شکل ۴-۲۶- تغییرات شرایط دمایی بر روی مدول کششی در نانو کامپوزیت PE/PA/PEgMA/CL30B حاوی ۳phr نانورس ۸۰
- شکل ۴-۲۷- تغییرات شرایط دمایی بر روی استحکام کششی در نانو کامپوزیت PE/PA/PEgMA/CL30B حاوی ۳phr نانورس ۸۰
- شکل ۴-۲۸- تغییرات شرایط دمایی بر روی درصد ازدیاد طول در نانو کامپوزیت PE/PA/PEgMA/CL30B حاوی ۳phr نانورس ۸۱
- شکل ۴-۲۹- عبورپذیری اکسیژن در نانو کامپوزیت BMCB3 در دو شرایط دمایی متفاوت ۸۲
- شکل ۴-۳۰- تصاویر FE-SEM آلیاژ PE/PA/PEgMA (a) بعد از فرآیند اختلاط (b) بعد از فرآیند تهیه فیلم، با بزرگنمایی ۳۰۰۰ ۸۲
- شکل ۴-۳۱- تصاویر FE-SEM از سطح شکست نمونه های آلیاژ PE/PA/PEgMA/CL30B,3 phr (به صورت a) اکستروود بعد از اختلاط (b) فیلم بعد از کشش، بزرگنمایی ۳۰۰۰ ۸۳
- شکل ۴-۳۲- تصاویر FE-SEM از سطح شکست نمونه های آلیاژ PE/PA/PEgMA/CL30B,4phr (به صورت a) اکستروود بعد از اختلاط (b) فیلم بعد از کشش، با بزرگنمایی ۳۰۰۰ ۸۴
- شکل ۴-۳۳- تصاویر FE-SEM از سطح شکست نمونه های آلیاژ PE/PA/PEgMA/CL30B,5phr (به صورت a) اکستروود بعد از اختلاط (b) فیلم بعد از کشش، با بزرگنمایی ۳۰۰۰ ۸۴

فهرست جداول

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۳۵.....	جدول ۱-۲- مروری بر پژوهش های صورت گرفته در آلیاژ PE/PA/clay
۳۸.....	جدول ۱-۳- مشخصات پلی اتیلن سبک (LDPE)
۳۸.....	جدول ۲-۳- مشخصات پلی اتیلن سبک خطی (LLDPE)
۳۹.....	جدول ۳-۳- مشخصات پلی آمید (PA6)
۳۹.....	جدول ۴-۳- مشخصات پلی اتیلن گرافت شده با مالئیک انیدرید (HDPE-g-MA)
۴۰.....	جدول ۵-۳- مشخصات نانورس Cloisite 15A
۴۰.....	جدول ۶-۳- مشخصات نانورس Cloisite 30B
۴۱.....	جدول ۷-۳- آنتی اکسیدانت Irganox 1010
۴۶.....	جدول ۸-۳- ترکیب درصد و کد نمونه های آلیاژی
۴۶.....	جدول ۹-۳- مشخصات فرآیندی تهیه فیلم
۶۱.....	جدول ۱-۴- نتایج حاصل از XRD
۷۳.....	جدول ۲-۴- نتایج استخراج فاز پراکنده

چکیده

امروزه تقاضا برای تولید محصولات پلیمری با هزینه کمتر، کارایی مطلوب و خواص بهتر افزایش یافته است. آلیاژهای پلیمری راه حل خوبی را برای این نیاز برآورده کرده اند. دلیل آلیاژ پلی الفین ها با پلاستیک های مهندسی بهبود کارایی پلی الفین ها (سختی، پایداری حرارتی، خواص مکانیکی، ممانعت پذیری در برابر اکسیژن و حلال ها) می باشد. در سال های اخیر علاوه بر آلیاژ کردن پلیمرهای مختلف با یکدیگر، افزودن نانورس اصلاح شده با مواد آلی و تشکیل نانو کامپوزیت های پلیمری نیز به منظور دستیابی به خواص بهتر مطرح شده اند. اخیراً این دو دیدگاه، در اصلاح پلیمرها در کنار هم استفاده می شوند تا پلیمری حاصل شود که از مزیت های آلیاژها و نانو کامپوزیت ها برخوردار باشد. شناخت ارتباط بین ریزساختار و خواص در نانو کامپوزیت آلیاژها، در طراحی مواد جدید با خواص مطلوب از اهمیت بالایی برخوردار است. هدف از پژوهش حاضر، بررسی ارتباط بین ریزساختار، خواص مکانیکی و عبورپذیری آلیاژ LDPE/LLDPE/PA با افزودن نانورس می باشد. در این پژوهش ابتدا اثر ترتیب افزودن سازگارکننده به آلیاژ بر ریزساختار و خواص مکانیکی مطالعه شد. سپس به بررسی اثر دو نوع نانورس قطبی Cloisite 30B و غیرقطبی Cloisite 15A و مقدار آن بر ریزساختار و خواص پرداخته شد. در نهایت نیز اثر تغییر شرایط دمایی بر ریزساختار، خواص مکانیکی و عبورپذیری نانو کامپوزیت آلیاژها مطالعه شده است. آلیاژها با اختلاط مذاب اجزاء در اکسترودر دوپچه همسوگرد تهیه شده و سپس با استفاده از فرآیند غلتک سرد به صورت فیلم، شکل دهی شدند. ترکیب درصد پلی اتیلن/پلی آمید در تمام نمونه ها ۳۰/۷۰ و ماتریس پلی اتیلن مخلوطی از دو گرید پلی اتیلن سبک و سبک خطی با نسبت ۳۰/۷۰ که نسبتی متداول در فرآیند تهیه فیلم است، انتخاب شده است. به منظور بررسی مشخصه نمونه ها آزمون های FTIR، پراش اشعه X و میکروسکوپ الکترونی روبشی و به منظور تعیین خواص از آزمون های کشش و عبورپذیری استفاده شد. به طور کلی می توان گفت که سه عامل سازگارکننده، نانورس و جهت گیری در فرآیند کشش منجر به بهبود ریز ساختار شده است. با مشاهده ریزساختار و بررسی خواص مکانیکی نمونه های آلیاژی این نتیجه حاصل می شود که خواص مکانیکی در آلیاژها با ریزساختار قطره- ماتریس وابسته به اندازه ذرات فاز پراکنده و میزان چسبندگی بین دو فاز است. علاوه بر آن، ترتیب افزودن سازگارکننده به آلیاژ نیز بر ریزساختار نهایی تاثیرگذار است. در روش اختلاط همزمان، امکان انجام واکنش سازگارسازی درجا و تشکیل کوپلیمر پیوندی در فصل مشترک افزایش یافته و اندازه ذرات فاز پراکنده ریزتر، توزیع آن یکنواخت تر شده و خواص مکانیکی مطلوب تری حاصل شده است. در مقایسه دو نوع نانورس استفاده شده، Cloisite 30B نقش موثرتری در بهبود خواص کششی و عبورپذیری داشته است. در نمونه های نانو کامپوزیت آلیاژهای حاوی ۳phr نانورس Cloisite 30B، فاز پلی آمید به خوبی پراکنده شده به طوری که به صورت سلول های به هم چسبیده درآمده و پتانسیل تبدیل به ریزساختار هردوپویسته را دارد. کاهش چیدمان دمایی در اکسترودر تهیه فیلم که منجر به افزایش نسبت ویسکوزیته اجزاء در حالت مذاب می شود، باعث بهبود ریزساختار و افزایش خواص مکانیکی (۳/۹٪ افزایش مدول، ۱۲/۸۳٪ افزایش استحکام کششی و ۲۴/۲۱٪ کاهش درصد ازدیاد طول) و کاهش میزان عبورپذیری به میزان ۷/۲۲٪ شده است. افزایش مقدار نانورس به میزان ۵phr، منجر به ایجاد ریزساختار هردوپویسته شده و مدول کششی آن ها نسبت به نمونه آلیاژی بدون حضور نانورس به ترتیب به میزان ۱۹/۴۳٪ و ۳۰/۳۶٪ افزایش و میزان عبورپذیری به ترتیب به میزان ۳۷/۵۸٪ و ۴۵/۴۷٪ کاهش یافته است. مقایسه بین ریزساختار نمونه ها بعد از اختلاط و بعد از فرآیند شکل دهی نشان دهنده تاثیر فرآیند کشش بر بهبود ریزساختار در نمونه های نانو کامپوزیتی و پراکنش بهتر نانورس در اثر اعمال تنش در فرآیند کشش می باشد.

کلیدواژه ها: آلیاژ، خواص مکانیکی، ممانعت پذیری، نانو کامپوزیت، هردوپویسته

فصل اول

مقدمه

امروزه تلاش ها برای تولید محصولات پلیمری با هزینه کمتر، کارایی بالاتر و خواص بهتر افزایش یافته است. آلیاژهای پلیمری راه حل خوبی را برای این نیاز برآورده کرده اند. آلیاژسازی برای چندین سال است که کارایی پلاستیک های عمومی و مهندسی را افزایش داده و کاربرد آن ها را وسیع تر کرده است. دلیل آلیاژ پلی الفین ها با پلاستیک های مهندسی، بهبود خواص پلاستیک های مهندسی (از جمله چقرمگی^۱، جذب رطوبت^۲، فرآیندپذیری^۳ و...) و از طرفی بهبود کارایی پلی الفین ها (سختی، پایداری حرارتی، خواص ممانعت پذیری^۴ در برابر اکسیژن و حلال ها و...) می باشد [۱]. یکی از پلیمرهای عمومی، پلی اتیلن است که دارای قیمت پایین، وزن کم، غیر سمی، پایدار از نظر شیمیایی و جذب رطوبت کم می باشد و در تهیه فیلم ها، محفظه ها، لوله ها، سیم های الکتریکی و مونوفیلانت^۵ ها استفاده می شود. پلی آمید یک ترموپلاستیک مهندسی با استحکام بالا، مقاوم در برابر فرسودگی^۶ و پایدار حرارتی است و کاربرد وسیعی در صنعت خوردو، تجهیزات الکتریکی و مکانیکی و همچنین در منسوجات دارد [۲]. از طرفی پلی آمید از لحاظ کاربردی به دلیل چقرمگی ضعیف به خصوص در زیر Tg، پایداری ابعاد ضعیف و فرآیندپذیری ضعیف دارای محدودیت هایی می باشد که با آلیاژ پلی اتیلن کارایی آن بهبود می یابد [۱].

¹ -Toughness

² -Moisture Absorption

³ -Processability

⁴ -Barrier

⁵ -Monofilament

⁶ -Wear Resistance

آلیاژ پلی اتیلن و پلی آمید یک راه موثر برای استفاده کامل از خواص مفید و قابل انتظار آنهاست. اخیراً این آلیاژ هم از نظر علمی (آکادمیک) و هم از نظر صنعتی مورد توجه قرار گرفته است. به دلیل تفاوت در ساختار و قطبیت مولکولی این دو پلیمر، آلیاژ پلی اتیلن/پلی آمید از نظر ترمودینامیکی امتزاج ناپذیر^۱ است و محصولات نهایی آنها بدون سازگارکننده^۲ کارایی لازم را ندارند. افزودن سازگارکننده باعث بهبود در ریزساختار، خواص مکانیکی و رفتار رئولوژیکی آلیاژ پلی-اتیلن/پلی آمید می شود. این سازگارکننده ها می توانند به صورت کوپلیمرهای قطعه ای و یا پیوندی باشند که دارای عواملی سازگار با اجزای آلیاژ می باشند. این عوامل نقش مهمی را در کاهش کشش سطحی، کاهش پدیده به هم چسبیدن ذرات و کاهش اندازه ذرات ایفا می کنند. مطالعات نشان داده است که کوپلیمرهای درجا تشکیل شده در طول فرآیند آلیاژ سازی، پراکندگی فاز را بهتر انجام داده و قطرات ریزتری را نسبت به کوپلیمرهای از پیش آماده ایجاد می کنند. برای مثال حضور عوامل انیدریدی، اسیدی و یا اپوکسیدی بر روی پلی اتیلن می تواند سازگاری مناسبی را با پلی آمید ایجاد کند. سازوکار معمول آن واکنش پیوندی^۳ بین گروه های عاملی اسیدی یا اپوکسید سازگارکننده و گروه های کربوکسیل یا آمین پلی آمید در فصل مشترک پلی اتیلن- پلی آمید و تشکیل کوپلیمرگرافت PE-g-PA به روش درجا^۴ با ایجاد پیوند کووالانسی بین PE و PA است. در نتیجه چسبندگی سطحی بین ماتریس و فاز پراکنده افزایش می یابد[۱]. در دهه اخیر برای سازگار کردن این آلیاژ، روش های مختلف و سازگارکننده های متفاوتی به کار گرفته شده اند.

در سال های اخیر، علاوه بر آلیاژ کردن پلیمرهای مختلف به منظور دستیابی به خواص بهتر، اثر افزودن نانوفیلرهایی از جمله نانو تیوب های کربنی، سیلیکا، لایه های سیلیکاتی بر روی ساختار و خواص ماکروسکوپی آلیاژهای پلیمری بسیار مورد توجه قرار گرفته است. برای بدست آوردن خواص مکانیکی و حرارتی مناسب لازم است که پراکندگی مناسبی از نانو ذره را در آلیاژ داشته باشیم[۳]. همان طور که بیان شد پلی اتیلن در برابر عبور رطوبت و پلی آمید در برابر عبور گازها از جمله اکسیژن مقاوم است. بنابراین با آلیاژ این دو پلیمر می توان فیلم هایی با مقاومت بالا در برابر رطوبت و گازها تولید کرد. علاوه بر آن افزودن نانورس به این آلیاژ عبورپذیری در برابر رطوبت و گاز را به دلیل مسیر پر پیچ و خم ریزساختار صفحه ای^۵ نانورس کاهش می دهد. نانورس به دلیل ساختار صفحه ای تاثیر زیادی بر خاصیت ممانعت پذیری آلیاژ می تواند داشته باشد. اورگانورس ها^۶ لایه های آلومینوسیلیکاتی^۷ با پیوندهای یونی هستند. در طبیعت ساختار آن ها به صورت بسته^۸ می باشد. برای قابل استفاده شدن باید ساختار آنها از هم گسیخته^۱ شود و سطح بزرگی را ایجاد کند. این سطح، امکان واکنش بین سطحی با ماتریس پلیمری را افزایش می دهد و سازگاری مناسب را فراهم می کند[۴].

^۱ -Immiscible

^۲ -Compatibilizer

^۳ -Grafting

^۴ -In situ

^۵ -Pletlate

^۶ -Organoclays

^۷ -Aluminosilicate

^۸ -Close

کاربرد این آلیاژ در تهیه بطری‌ها، محفظه‌ها، لوله‌های انتقال دهنده بنزین و فیلم‌های پلیمری در صنعت بسته بندی و صنعت اتومبیل گزارش شده است. بسیاری از حلال‌ها از جمله زایلن، الکل سفید، نفتا، بنزین و... در محفظه‌ها و بطری‌های پلی‌اتیلن نگهداری می‌شوند و این حلال‌ها به راحتی از پلی‌اتیلن عبور می‌کنند و مشکلات آلودگی و زیست محیطی را به وجود می‌آورند. استفاده از این آلیاژ در این محفظه‌ها می‌تواند این مشکلات را تا حدی رفع نماید و همچنین می‌تواند آن‌ها را در برابر عبور اکسیژن مقاوم‌تر کند [۵-۹].

یکی از مشکلات صنعت بسته بندی، تهیه فیلم‌های پلیمری با مقاومت بالا در برابر اکسیژن و رطوبت است. بنابراین با استفاده از آلیاژ پلی‌اتیلن/پلی‌آمید می‌توان بر این مشکل فائق آمد. بدین منظور در این پژوهش به بررسی ریزساختار و خواص فیلم‌های پلیمری بر پایه این آلیاژ و اثر نانورس بر ریزساختار، خواص مکانیکی و عبورپذیری آن پرداخته شده است.

در این پایان‌نامه در فصل دوم ابتدا تئوری آلیاژ و عوامل موثر بر کنترل ریزساختار معرفی شده، سپس به مروری بر کارهای پژوهشی مرتبط با موضوع پرداخته و در انتهای فصل هدف از انجام پروژه بیان شده است. در فصل سوم مواد اولیه، تجهیزات مورد استفاده در تهیه نمونه‌ها و آزمون‌های مختلف انجام شده به منظور مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت آلیاژهای تهیه شده، عنوان شده است. فصل چهارم به بحث و بررسی نتایج اختصاص یافته و در فصل پنجم نیز نتایج حاصل از انجام این پژوهش ارائه و پیشنهاداتی برای ادامه کار مطرح شده است.

فصل دوم

تنوری و کارهای پژوهشی مرتبط

مقدمه

علوم و تکنولوژی پلیمرها در طی چند دهه اخیر توسعه زیادی یافته است. این پیشرفت در ابتدا از طریق سنتز پلیمرهای گوناگون با استفاده از مونومرهای جدید و متنوع ممکن گردید. سپس کوپلیمریزاسیون اتفاقی به عنوان راهی نوین در دست یابی به تنوع محصول مطرح شد. در مراحل بعد، استفاده از کوپلیمرهای قطعه ای و شاخه ای ادامه پیشرفت را میسر نمود. روش دیگر دستیابی به محصولات جدید با خواص بهینه، اختلاط فیزیکی (آلیاژ کردن) دو یا چند پلیمر است. از اینرو در طی دهه ۱۹۶۰ میلادی آلیاژ پلیمرها بعنوان راهی نو در علوم و تکنولوژی پلیمر مطرح گردید. پیشرفت علمی و اقتصادی در زمینه آلیاژ پلیمرها در طی دو دهه گذشته با سرعت بسیار زیاد ادامه یافت. نکته حائز اهمیت در روش سریع این علم سرعت و هزینه کمتر دست یابی به اهداف مورد نظر است. آلیاژهای پلیمری اغلب به دو گروه عمده قابل تقسیم هستند. آلیاژهای مهندسی که از اختلاط پلیمرهای مهندسی با یکدیگر یا با پلیمرهای عادی بدست می آیند. آلیاژهای پلیمرهای تجاری که از اختلاط پلیمرهای با مصارف عمومی با یکدیگر حاصل شده اند [۱۰].

۲-۱- پلی اتیلن

پلی اتیلن یک ترموپلاستیک نیمه بلورین است که بیشترین حجم تولید را در بین پلیمرها دارد. پلی اتیلن دارای خواص فرآیندپذیری عالی، مقاومت شیمیایی بالا، قیمت پایین، وزن کم، غیرسمی، پایدار از نظر شیمیایی و جذب رطوبت کم

می باشد و کاربرد وسیعی در تهیه فیلم ها، محفظه ها، لوله ها، سیم های الکتریکی و مونوفیلament^۱ ها دارند. ضعف پلی اتیلن ها شامل سفتی کم، استحکام کششی پایین، آتش گیری سریع و نفوذ گاز از آن می باشد[۲].

از میان گونه های مختلف پلی اتیلن LDPE, LLDPE, HDPE پر مصرف ترین هستند. LDPE به طور گسترده از طریق تولید فیلم دمشی و همچنین از طریق قالب گیری به صورت فیلم های نازک انعطاف پذیر تولید می شود. پلی اتیلن سبک خطی^۲ نیز، به علت مزایای اقتصادی و خواص مکانیکی بهتری که نسبت به LDPE دارد، شریک آن ها در فرایندهای تولید صنعتی شده است. ولی برتری LLDPE با مشکلات فرآیندپذیری آن به خصوص در کاربردهای فیلم محدود شده است. در شرایط یکسان LLDPE نسبت به LDPE گشتاور و فشار اکستروژن بالاتری را ایجاد کرده که ناشی از بالاتر بودن ویسکوزیته برشی آن می باشد. همچنین، کشش مذاب بسیار پایین تر آن یک مشکل اساسی در مرحله شکل دهی محصول نهایی می باشد.

ضعیف بودن LLDPE در مرحله دمش فیلم به ویسکوزیته کششی پایین آن به علت ساختار خطی ماکرومولکول بر می گردد. (حضور کومونومر در تولید LLDPE مانع از انجام واکنش بک بایتینگ^۳ و شاخه دار شدن پلیمر در پلیمریزاسیون رادیکالی می شود. البته در زنجیره LLDPE واحدهای مربوط به کومونومر و شاخه های آن دیده می شود، ولی با این حال نسبت به LDPE خطی تر و با شاخه های کمتر می باشد.) از طرف دیگر LDPE به دلیل حضور شاخه های بلند زنجیره پلیمر، ویسکوزیته کششی بالایی دارد و در نتیجه در فرایند کشش خوب عمل می کند. یک راه مناسب در جهت افزایش خواص پلی اتیلن به منظور ارتقای کاربرد نهایی آن، آلیاژ کردن آن می باشد[۱۱].

۲-۲- پلی آمید

نام کلی پلی آمیدهای سنتزی که حاوی گروه های آمیدی در تمام زنجیره اصلی پلیمری است، نایلون می باشد. در سال ۱۹۳۵، نایلون ۶۶ (پلی هگزا متیل آدیپامید) به عنوان اولین نایلون به روش پلیمریزاسیون مرحله ای تهیه شد. سپس نایلون ۶ با حرارت دادن کاپرولاکتام^۴ برای رسیدن به وزن مولکولی بالاتر تهیه شد. پلی آمیدها با گروه های آمیدی (-CONH) که در زنجیره اصلی قرار دارند شناسایی می شوند. گروه های آمیدی قطبی هستند و به شدت بر خواص پلیمر تاثیر گذار هستند. قطبیت گروه های آمیدی باعث ایجاد پیوندهای هیدروژنی در بین زنجیره ها و بهبود جذب درون زنجیری می شود و خواص مکانیکی مطلوبی را به پلی آمید می دهد. حضور گروه های آمیدی در پلی آمید منجر به افزایش جذب آب می شود.

1- Monofilament

2- Linear low density polyethylene

3- Back biting

4- ε-caprolactam