



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه، گروه مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد « M.Sc. »

گرایش : مهندسی پلیمر

عنوان:

بررسی کوپلیمریزاسیون پیوندی الیاف پلی اتیلن ترفتالات با استفاده از مخلوط منومرهای ۲- هیدروکسی پروپیل متاکریلات و اکریلیک اسید با آغازگر بنزوئیل پروکسید

استاد راهنما:

دکتر فاطمه اردستانی

استاد مشاور:

دکتر مازیار شریفزاده

نگارش :

فاطمه درچمن

تابستان ۱۳۹۲



Islamic Azad University

Sharoud Branch

**A Masters Thesis to Get M.Sc Degree
Major: Chemical Engineering (Polymer Engineering)**

Title:

An Investigation of the grafting of Acrylic Acid / 2 - Hydroxy propyl methacrylate mixture on to Poly (ethylene terephthalate) fibres by Benzoyl peroxide as an initiator

Thesis Advisor:

Fatemeh Ardestani (Ph.D)

Consulting Advisor:

Mazyar Sharifzadeh (Ph.D)

By

Fatemeh Darchaman

September 2013

سپاس ؛

در این هنگام که با لطف خداوند متعال این مهم به انجام رسیده لازم است که از همه اساتید ارجمند و بزرگواری که با همکاری‌های خالصانه خویش اینجانب را یاری نموده‌اند، تا این پایان‌نامه به انجام برسد تشکر و قدردانی نمایم.

تشکر از سرکار خانم دکتر اردستانی که با حوصله و وقت گرانقدرشان را صرف مطالعه، راهنمایی و تصحیح این پژوهش کردند؛ در هیچ بیان و هیچ قلمی نمی‌گنجد. رفتار مافوق انسانی ایشان انگیزه‌ای قوی و نیرویی خستگی‌ناپذیر به همه دانشجویان می‌بخشد که آن‌ها را برای انجام کار پژوهشی سر شوق و ذوق می‌آورد. خداوند عمری طولانی همراه با سلامتی و شادمانی به ایشان عطا فرماید.

از استاد ارجمند جناب آقای دکتر مازیار شریف‌زاده که مشاور این پایان‌نامه بودند صمیمانه تشکر می‌کنم.

از استاد گرامی آقای دکتر حمیدرضا قربانی که زحمت داور این پروژه را قبول نموده‌اند کمال تشکر را دارم.

از مساعدت‌های جناب آقای دکتر شیرچی ریاست محترم تحصیلات تکمیلی، همچنین از اعضای محترم پژوهش دانشگاه، صمیمانه تشکر می‌کنم.

تقدیم به :

ای پدر از تو هر چه می گویم باز هم کم می آورم در ناامیدی ها نازم را کشیدی، اکنون حاصل دستان خسته ات رمز موفقیت شد به خودم تبریک می گویم که تو را دارم و دنیا با همه بزرگیش مثل تو را ندارد

و تو ای مادر، روح مهربان هستی ام، تو رنگ شادی هایم شدی و عمری خستگی ها را به جان خریدی تا اکنون توانستی طعم خوش پیروزی را به من بچشانی

و خواهرانم شوری و فائزه

و آغاز سرسبز زندگیم، به پایان تمام جستجوهایم

و

همه دوستانی که در انجام این مهم مرا یاری دادند از جمله نجمه، محمد و بهناز عزیزم

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
الف	بسم الله الرحمن الرحيم
ب	عنوان پایان نامه – فارسی
ج	فرم ج امضاء شده توسط هیئت داوران در روز دفاع
د	تعهد اصالت پایان نامه
ه	سپاسگزاری
و	تقدیم
ز	فهرست مطالب
ک	فهرست جدول ها
م	فهرست نمودارها
ن	فهرست اشکال
۱	چکیده
۲	مقدمه
۳	فصل اول: آشنایی با طرح تحقیق
۴	۱-۱- آشنایی با پلیمرها و تقسیم بندی آنها
۴	۱-۱-۱- تقسیم بندی پلیمرها بر اساس وزن مولکولی
۶	۱-۱-۲- تقسیم بندی پلیمرها بر اساس ساختمان
۶	۱-۱-۳- تقسیم بندی پلیمرها بر اساس ساختار زنجیرها
۷	۱-۱-۴- تقسیم بندی پلیمرها بر اساس ساختار شیمیایی و فیزیکی
۸	۱-۱-۵- تقسیم بندی پلیمرها بر اساس روش های سنتز
۹	۱-۱-۶- تقسیم بندی پلیمرها بر اساس خصوصیات حرارتی

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۹	۷-۱-۱- تقسیم‌بندی پلیمرها بر اساس مصرف در صنایع
۱۰	۲-۱- کوپلیمریزاسیون
۱۴	۳-۱- کوپلیمر شدن زنجیری رادیکال آزاد
۱۵	۴-۱- الیاف
۱۶	۱-۴-۱- دسته بندی الیاف در صنعت نساجی
۱۷	۲-۴-۱- اصلاح الیاف پلی استر
۱۸	۵-۱- پلیمر شدن رادیکال آزاد وینیل
۱۹	۶-۱- آغازگرهای رادیکال آزاد
۱۹	۷-۱- پراکسیدها و هیدروپراکسیدها
۲۳	۸-۱- ترکیب‌های آزو
۲۴	۹-۱- آغازگرهای ردوکس (اکسیداسیون - احیاء)
۲۵	۱۰-۱- آغازگرهای نوری
۲۶	۱۱-۱- بیان مسأله
۲۸	۱-۱۲-۱- اکریلیک اسید و خواص آن
۲۹	۲-۱۲-۱- استون و خواص آن
۳۲	۳-۱۲-۱- الیاف پلی‌اتیلن ترفتالات
۳۵	۴-۱۲-۱- دو هیدروکسی پروپیل متاکریلات
۳۶	۵-۱۲-۱- تولوئن
۳۸	۶-۱۲-۱- اتانول
۴۱	۷-۱۲-۱- کلروفرم

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۴۲	۱-۱۲-۸- بنزوئیل پروکسید
۴۳	۱-۱۳- اهمیت و ضرورت انجام تحقیق
۴۴	۱-۱۴- اهداف تحقیق
۴۴	۱-۱۵- متغیرهای تحقیق
۴۵	۱-۱۶- فرضیه‌ها و پرسش‌های تحقیق
۴۶	فصل دوم: مروری بر پیشینه تحقیق
۴۷	پیشینه تحقیق
۷۸	فصل سوم: مواد و روش‌ها
۷۹	۳-۱- مواد مصرفی
۷۹	۳-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
۸۰	۳-۳- روش آزمایش
۸۰	۳-۳-۱- تخلیص مواد
۸۰	۳-۳-۲- کوپلیمریزاسیون گرافت
۸۱	۳-۳-۱-۲- مکانیسم واکنش
۸۳	۳-۳-۲-۲- بهینه سازی غلظت منومرها
۸۵	۳-۳-۲-۳- بهینه سازی غلظت آغازگر
۸۶	۳-۳-۲-۴- بهینه سازی دما و زمان
۸۶	۳-۳-۲-۵- تعیین غلظت بهینه مخلوط منومرها
۸۷	۳-۳-۳- قابلیت رطوبت پذیری الیاف
۸۷	۳-۳-۴- قابلیت رنگ پذیری

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۸۸	۳-۳-۵- روش‌های شناسایی (کاراکتریزاسیون)
۹۰	فصل چهارم : بحث و نتایج
۹۱	۴-۱- اثر تغییر درصد اختلاط منومرها
۹۳	۴-۲- اثر غلظت آغازگر
۹۴	۴-۳- اثر دما و زمان در محصول گرفت
۹۶	۴-۴- اثر غلظت مخلوط منومرها
۹۷	۴-۵- بررسی قابلیت جذب آب
۹۹	۴-۶- بررسی قابلیت رنگ‌پذیری الیاف
۱۰۳	۴-۷- شناسایی الیاف کوپلیمریزه شده
۱۰۳	۴-۷-۱- بررسی طیف سنجی (FTIR)
۱۰۵	۴-۷-۲- بررسی آنالیز حرارتی (TGA)
۱۰۶	۴-۷-۳- بررسی قطر الیاف کوپلیمریزه شده (SEM)
۱۰۹	۴-۸- مقایسه نتایج پژوهش حاضر با پژوهش‌های پیشین
۱۱۰	فصل پنجم : نتیجه گیری، محدودیت‌ها و پیشنهادات
۱۱۱	۵-۱- نتیجه گیری
۱۱۲	۵-۲- پیشنهادات پژوهشی
۱۱۲	۵-۳- اختصارات
۱۱۳	منابع
۱۲۳	چکیده انگلیسی
۱۲۴	عنوان پایان‌نامه - انگلیسی

فهرست جدول‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۶	جدول ۱-۱: الیاف سنتزی اصلی
۱۷	جدول ۲-۱: دسته بندی الیاف در صنعت نساجی
۲۹	جدول ۳-۱: خصوصیات اکریلیک اسید
۳۰	جدول ۴-۱: شناسنامه استون
۳۳	جدول ۵-۱: شناسنامه پلی اتیلن ترفتالات
۳۶	جدول ۶-۱: خواص ۲-هیدروکسی پروپیل متاکریلات
۳۸	جدول ۷-۱: خصوصیات تولوئن
۴۰	جدول ۸-۱: خصوصیات اتانول
۴۱	جدول ۹-۱: خصوصیات کلروفرم
۴۲	جدول ۱۰-۱: خصوصیات بنزونیل پروکسید
۹۲	جدول ۱-۴: بهینه سازی غلظت منومرها
۹۳	جدول ۲-۴: بهینه سازی غلظت آغازگر
۹۵	جدول ۳-۴: بهینه سازی زمان در ۸۵ درجه سانتی‌گراد
۹۵	جدول ۴-۴: بهینه سازی زمان در ۶۰ درجه سانتی‌گراد
۹۵	جدول ۵-۴: بهینه سازی زمان در ۷۰ درجه سانتی‌گراد
۹۶	جدول ۶-۴: بهینه سازی زمان در ۹۰ درجه سانتی‌گراد
۹۷	جدول ۷-۴: بهینه سازی غلظت مخلوط منومرها
۹۸	جدول ۸-۴: بررسی قابلیت رطوبت‌پذیری
۱۰۰	جدول ۹-۴: مقادیر نمودار کالیبراسیون برای رنگ اسیدی
۱۰۰	جدول ۱۰-۴: مقادیر نمودار کالیبراسیون برای رنگ بازی

فهرست جدول‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۰۱	جدول ۴-۱۱: مقادیر جذب رنگ اسیدی خوانده شده از دستگاه UV
۱۰۱	جدول ۴-۱۲: مقادیر جذب رنگ بازی خوانده شده از دستگاه UV
۱۰۱	جدول ۴-۱۳: غلظت‌های خوانده شده از نمودار کالیبراسیون (رنگ اسیدی)
۱۰۲	جدول ۴-۱۴: غلظت‌های خوانده شده از نمودار کالیبراسیون (رنگ بازی)
۱۰۲	جدول ۴-۱۵: درصد رنگ جذب شده توسط الیاف (رنگ اسیدی)
۱۰۲	جدول ۴-۱۶: مقدار رنگ جذب شده توسط الیاف (رنگ بازی)
۱۰۹	جدول ۴-۱۷: مقایسه نتایج پژوهش حاضر با پژوهش‌های پیشین

فهرست نمودارها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۹۲	نمودار ۴-۱: بهینه سازی غلظت منومرها
۹۴	نمودار ۴-۲: بهینه سازی غلظت آغازگر
۹۶	نمودار ۴-۳: بهینه سازی زمان و دما
۹۹	نمودار ۴-۴: قابلیت رطوبت پذیری
۱۰۰	نمودار ۴-۵: کالیبراسیون رنگ اسیدی
۱۰۱	نمودار ۴-۶: کالیبراسیون رنگ بازی

فهرست شکل‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۵	شکل ۱-۱. شمایی از ساختار پلیمرها با وزن مولکولی بالا
۷	شکل ۲-۱. انواع کوپلیمرها بر اساس ساختمان
۸	شکل ۳-۱. پلیمر با ساختار شبکه‌ای
۹	شکل ۴-۱. پلیمریزاسیون زنجیری (افزایشی)
۱۷	شکل ۵-۱. ساختار الیاف پلی استر
۲۸	شکل ۶-۱. شمائی از ساختمان شیمیایی اکریلیک اسید
۳۰	شکل ۷-۱. شمائی از ساختمان شیمیایی استون
۳۲	شکل ۸-۱. شمائی از ساختمان شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات
۳۶	شکل ۹-۱. شمائی از ساختمان شیمیایی تولوئن
۳۸	شکل ۱۰-۱. شمائی از ساختمان شیمیایی اتانول
۴۱	شکل ۱۱-۱. شمائی از ساختمان شیمیایی کلروفرم
۴۲	شکل ۱۲-۱. شمائی از ساختمان شیمیایی بنزونیل پروکسید
۱۰۴	شکل ۱-۴. طیف FTIR الیاف پیوند نخورده
۱۰۴	شکل ۲-۴. طیف FTIR الیاف پیوند خورده
۱۰۵	شکل ۳-۴. پایداری حرارتی الیاف خام
۱۰۶	شکل ۴-۴. پایداری حرارتی الیاف کوپلیمریزه شده
۱۰۷	شکل ۵-۴. بزرگنمایی ۲۵۰ برابر الیاف خام
۱۰۸	شکل ۶-۴. بزرگنمایی ۲۵۰ برابر الیاف با ۴۹% گرفت
۱۰۸	شکل ۷-۴. بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر الیاف با ۴۹% گرفت

چکیده

در این پژوهش، کوپلیمریزاسیون پیوندی الیاف پلی اتیلن ترفتالات با منومرهای دو هیدروکسی پروپیل متاکریلات و آکرلیک اسید با استفاده از آغازگر بنزوئیل پروکسید صورت پذیرفت. پیوند زنی، قطر، قابلیت رنگ پذیری و قابلیت رطوبت پذیری را افزایش داد. اثر پارامترهای مختلف مثل غلظت آغازگر و مخلوط منومرها، دما و زمان بررسی شد. بهترین شرایط پیوند زنی به شرح زیر بدست آمد:

$Bz_2O_2 = 0.004 \text{ M}$, [80% 2-HPMA + 20% AA] = 0.2 M, $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$

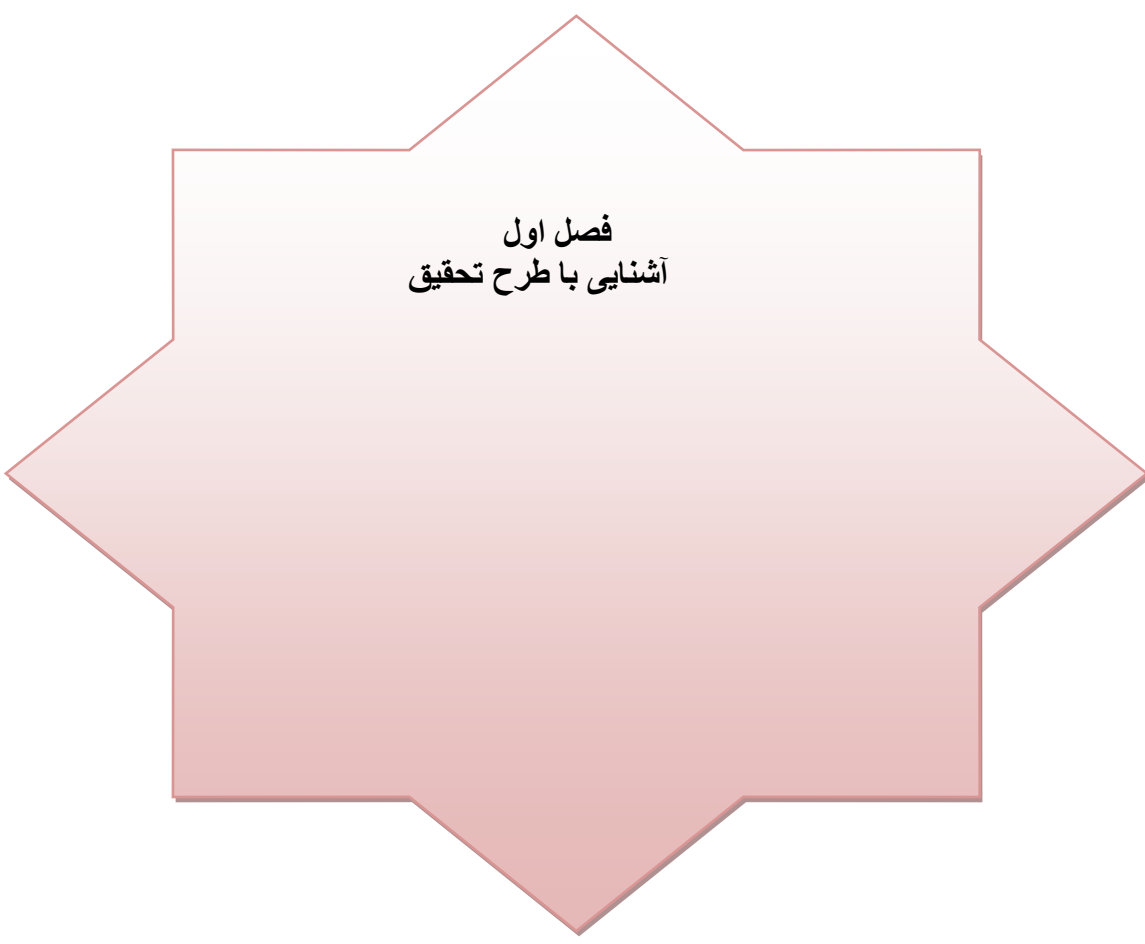
شناسایی الیاف پیوند خورده با روشهای حرارتی (TGA) و میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) و طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) بررسی شد.

کلید واژه‌ها: کوپلیمریزاسیون، پلی اتیلن ترفتالات، آغازگر، منومر، اکریلیک اسید، ۲-هیدروکسی پروپیل متاکریلات، بنزوئیل پروکسید.

مقدمه

پلیمرها به دلیل خصوصیات فیزیکی بالا و امکان تشکیل ساختارهای مختلف می‌توانند به جای مواد طبیعی استفاده شوند. تصور جهان کنونی بدون وجود مواد پلیمری مشکل است. امروزه این مواد جزئی از زندگی ما می‌باشند. ساخت اشیای مختلف، از وسایل زندگی و مورد مصرف عمومی تا ابزار دقیق و پیچیده پزشکی و علمی بکار می‌روند. کلمه پلیمر از کلمه یونانی *Poly* به معنی چند و *Meros* به معنی واحد یا قسمت تشکیل شده است. در این میان ساختمان پلیمرها با مولکول‌های بسیار دراز زنجیرگونه با ساختمان فلزات کاملاً متفاوت است. این مولکول‌های بلند از اتصال و به هم پیوستن هزاران واحد مولکولی به نام مونومر تشکیل شده‌اند. مواد طبیعی مانند ابریشم، لاک، قیر طبیعی و سلولز و پشم دارای چنین ساختار مولکولی می‌باشند [۱].

تا اوایل قرن نوزدهم میلادی توجه زیادی به مواد پلیمری نشده بود، بومیان آمریکای مرکزی از برخی درختان، شیرابه‌هایی استخراج می‌کردند که بعدها نام لاتکس به خود گرفت. در سال ۱۹۰۹ میلادی رزین فنل – فرمالدئید موسوم به باکلیت شناخته شد که در تهیه قطعات الکتریکی، کلید و پریشها مصرف زیادی دارد [۱].



فصل اول
آشنایی با طرح تحقیق

۱-۱- آشنایی با پلیمرها و تقسیم‌بندی آنها

پلیمرها، مولکول‌هایی با اوزان مولکولی بالا هستند که از به هم پیوستن مولکول‌ها یا واحدهای کوچکتر به نام مونومر تشکیل شده‌اند. به واکنش تشکیل پلیمر از مونومر، واکنش پلیمریزاسیون گفته می‌شود [۱].

وزن مولکولی پلیمرها معمولاً بین ۵۰۰۰ الی ۲۵۰۰۰۰ بوده و وزن مولکولی آنها به صورت میانگین وزن مولکولی بیان می‌شود چراکه در هر زنجیر پلیمری تعداد متفاوتی مونومر جا می‌گیرد بنابراین وزن مولکولی دقیق از پلیمرها و یا پروتئین‌ها نمی‌توان ارائه نمود و به صورت وزن مولکولی میانگین عددی (\bar{M}_n)، وزن مولکولی میانگین وزنی (\bar{M}_w)، وزن مولکولی میانگین ویسکوزیته (\bar{M}_v)، و وزن مولکولی میانگین Z (\bar{M}_z) بیان می‌شوند [۱].

۱-۱-۱- تقسیم‌بندی پلیمرها براساس وزن مولکولی

الف) الیگومر

اگر طول زنجیر پلیمری کوتاهتر از ۵۰ آنگستروم بوده و وزن مولکولی کمتر از ۱۵۰۰ باشد و به اشکال دی‌مر، تری‌مر، و یا تترامر مشاهده شوند، الیگومر نامیده می‌شوند [۱].

ب) پلیمرهای با وزن مولکولی پایین

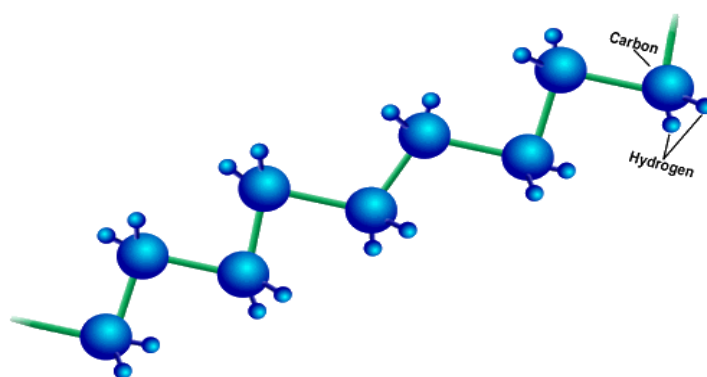
پلیمرهایی که وزن مولکولی آنها بین ۵۰۰۰-۱۵۰۰ بوده و طول زنجیر پلیمری آنها بین ۵۰۰-۵۰ آنگستروم باشد، پلیمرهای با وزن مولکولی پایین نامیده می‌شوند. این پلیمرها غیرقابل تقطیر بوده و در صورتی که ساختار خطی داشته باشند غیرقابل تورم بوده و در حضور حلال‌ها، حل شده و محلول آنها گراندروی پایین از خود نشان می‌دهد [۱].

پ) پلیمرهای با وزن مولکولی متوسط

اگر وزن مولکولی پلیمرها بین ۱۰۰۰۰-۵۰۰۰ باشد و طول زنجیر پلیمری آنها بین ۲۵۰۰-۵۰۰ آنگستروم باشد، پلیمرهای با وزن مولکولی متوسط نامیده می‌شوند. این پلیمرها در ساختار خطی خود قابلیت انحلال و تورم نشان می‌دهند [۱].

ت) پلیمرهای با وزن مولکولی بالا

پلیمرهایی که وزن مولکولی آنها بیش از ۱۰۰۰۰ بوده و طول زنجیره‌ی آنها از ۲۵۰۰ آنگستروم بیشتر باشد، پلیمرهای با وزن مولکولی بالا نامیده می‌شوند. این پلیمرها غیرقابل تقطیر بوده و در ساختار خطی متورم شده و حل می‌شوند [۱].



شکل ۱-۱. شمایی از ساختار پلیمرها با وزن مولکولی بالا [۲]

ث) ماکرومولکول‌ها

اگر زنجیرهای پلیمری با پیوندهای عرض، شبکه‌های حجیم با اوزان مولکولی بسیار بالا را تشکیل دهند و قابلیت انحلال نداشته باشند، ماکرومولکول نامیده می‌شوند [۱].

۱-۱-۲- تقسیم‌بندی پلیمرها براساس ساختمان

الف) پلیمرهای طبیعی

پلیمرهایی که منبع طبیعی دارند مانند سلولز، پشم، پروتئین، کائوچو (سیس – پلی ایزوپرن) [۱].

ب) پلیمرهای سنتزی

پلیمرهایی هستند که با روش شیمیایی سنتز می‌شوند و منبع اصلی آن‌ها نفت است [۱].

۱-۱-۳- تقسیم‌بندی پلیمرها براساس ساختار زنجیرها

الف) هموپلیمرها

پلیمرهایی که از تکرار یک نوع واحد منومری تشکیل شده‌اند، هموپلیمر نامیده می‌شوند [۱].

ب) کوپلیمرها

پلیمرهایی که در ساختار آن‌ها بیش از یک نوع منومر به کار رفته است و به صورت‌های آماری (تصادفی)؛ بلوک (سکانسه)؛ یک در میان (متناوب)؛ و گرفت (پیوندی) مشاهده می‌شوند [۱].

آماری $\sim ABBAAAB \sim$

بلوک $\sim AABB \sim$

متناوب $\sim ABABAB \sim$

پیوندی $\sim AAAAAA \sim$

C	B
C	B

شکل ۱-۲. انواع کوپلیمرها براساس ساختمان [۱]

۱-۱-۴- تقسیم‌بندی پلیمرها براساس ساختار شیمیایی و فیزیکی

الف) خطی

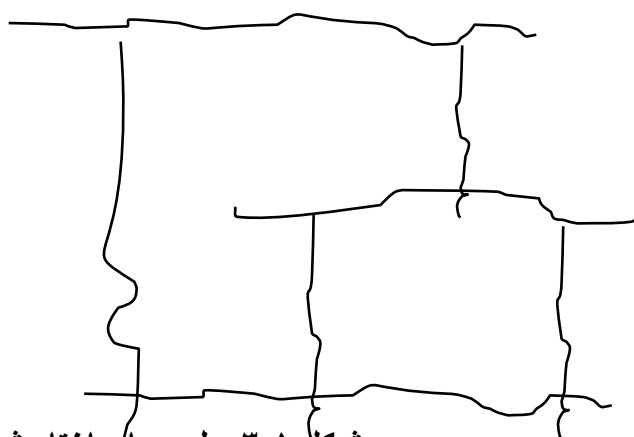
پلیمرهایی که به صورت زنجیرهای خطی تشکیل می‌شوند [۱].

ب) انشعابی

اگر زنجیرهای پلیمری به صورت جانبی به کربن‌های زنجیر اصلی وصل شوند پلیمرهای انشعابی یا شاخه‌ای تشکیل می‌شوند [۱].

پ) شبکه‌ای

اگر زنجیر جانبی به بیش از یک زنجیر اصلی متصل شده باشد، پلیمر یا ساختار شبکه‌ای تشکیل می‌شود [۱].



شکل ۱-۳: پلیمر با ساختار شبکه‌ای [۱]

۱-۱-۵- تقسیم‌بندی پلیمرها براساس روش‌های سنتز

الف) پلیمریزاسیون تراکمی