

دانشگاه صنعتی امیر کبیر

دانشکده مهندسی پلیمر

پایان نامه کارشناسی ارشد

مطالعه اثر ریزساختار بر روی ریولوژی و فرایندپذیری نانوکامپوزیت  
پلی اتیلن/نانورس در فرایند تولید فیلم

نگارش

مهدی حاجی عبدالرسولی

اساتید راهنما

دکتر حسین نازکدست - دکتر فرهاد شریف

شهریور ۱۳۸۷



دانشگاه صنعتی امیر کبیر  
(پلی تکنیک تهران)  
معاونت پژوهشی

فرم اطلاعات پایان نامه  
کارشناسی ارشد و دکترا

تاریخ .....

پیوست .....

نام و نام خانوادگی: مهدی حاجی عبدالرسولی  دانشجوی آزاد  بورسیه  معادل

شماره دانشجویی: ۸۵۱۳۲۰۲۰ دانشکده: مهندسی پلیمر رشته تحصیلی: صنایع پلیمر

نام و نام خانوادگی استاد راهنما: دکتر حسین نازک دست - دکتر فرهاد شریف

عنوان پایان نامه به فارسی: مطالعه اثر ریزساختار بر رپولوژی و فرایندپذیری نانوکامپوزیت پلی اتیلن/نانورس در فرایند تولید فیلم

عنوان پایان نامه به انگلیسی: Study on effect of microstructure on rheology and processability of nanocomposites based PE/organoclay in film process

نوع پروژه:  کارشناسی ارشد  دکتری  
 کاربردی  بنیادی  توسعه ای  نظری

تعداد واحد: ۹

تاریخ خاتمه: ۸۷/۶/۳۱

تاریخ شروع: ۸۶/۷/۵

واژه های کلیدی به فارسی: فیلم پلی اتیلن، نانوکامپوزیت، ریزساختار، رپولوژی

واژه های کلیدی به انگلیسی: PE Films, Nanocomposites, Microstructure, Rheology

نظرها و پیشنهادهای به منظور بهبود فعالیت‌های پژوهشی دانشگاه:

استاد راهنما:

دانشجو:

تاریخ:

امضاء استاد راهنما:

نسخه ۱: معاونت پژوهشی

نسخه ۲: کتابخانه و به انضمام دو جلد پایان نامه به منظور تسویه حساب با کتابخانه و مرکز اسناد و مدارک علمی

## تشکر و قدردانی

خدایا سرنوشت مرا بنویس، تقدیری خیر،  
تا آنچه را که تو زود می خواهی، من دیر نخوام،  
و آنچه را که تو دیر می خواهی، من زود نخواهم.

اکنون که به لطف و عنایت خداوند متعال پژوهش حاضر پایان یافته است، بر خود لازم می دانم که از زحمات اساتید و بزرگوارانی که هر کدام به نحوی در به نتیجه رسیدن پایان نامه سهیم بودند، تشکر و قدردانی نمایم.

از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر حسین نازکدست و دکتر فرهاد شریف که در تمامی مراحل تحقیق و پژوهش در خدمت ایشان بودم و پروژه حاضر مرهون راهنمایی های ارزنده ی ایشان است نهایت تشکر و سپاس را دارم. از مهندس نیما شریفی، مهندس بهزادفر، مهندس اکبر غفاری، مهندس خانلی سرکار خانم مهندس دینی و تمامی عزیزانی که به نحوی مرا در انجام این پروژه یاری رساندند نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

مهدی حاجی عبدالرسولی

**تقدیم به وجودم:**

# **پدر و مادر**

**معلمانی دلسوز، فرشتگانی فداکار که  
زندگی خود را عاشقانه فدای خودخواهی  
های من کردند.**

۱	فصل ۱: کلیات
۲	۱-مقدمه
۵	۱-۲-پلی اتیلن
۶	۱-۲-نانورس
۸	۱-۳-مزایای نانورس نسبت به دیگر به دیگر پرکننده‌های معمولی نانومتری
۱۰	۱-۴-ریزساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانورس
۱۱	۲-روش‌های تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانورس
۱۱	۲-۱-روش پلیمریزاسیون درجا
۱۲	۲-۲-روش اختلاط ذوبی
۱۲	۲-۳-روش محلولی
۱۳	۳-توزیع نانورس در نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانورس
۱۳	۳-۱-روش‌های مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانورس
۱۳	۳-۱-۱-میکروسکوپ الکترونی
۱۴	۳-۲-۱-تست تفرق اشعه ایکس (XRD)
۱۵	۳-۱-۳-SAXS
۱۵	۳-۱-۴-ریولوژی
۱۶	۳-۲-فاکتورهای موثر بر روی توزیع صفحات نانورس
۱۶	۳-۲-۱-وزن مولکولی پلیمر
۱۷	۳-۲-۲-برهمکنش‌های ترمودینامیکی
۱۸	۳-۲-۳-سازگارکننده
۲۱	۳-۲-۴-شرایط فرایندی
۲۲	۳-۳-بررسی خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری

## فهرست

۲۲	۳-۳-۱- خواص مکانیکی.....
۲۵	۳-۳-۲- خواص تخریب پذیری حرارتی.....
۲۶	۳-۳-۳- خواص حرارتی.....
۲۸	۳-۳-۴- دیرسوزی (مقاومت شعله).....
۲۸	۳-۳-۵- خواص عبورناپذیری.....
۳۳	۳-۳-۶- خواص ریولوژیکی.....
۳۶	۴- آرایش یافتگی نانورس در نانوکامپوزیت های پلیمر/نانورس.....
۳۷	۵- ریولوژی و آرایش یافتگی توزیع کلوئیدی صفحات نانورس.....
۴۰	۶- فرایندهای تولید فیلم.....
۴۱	۷-۱- اکستروژن فیلم cast.....
۴۳	۷-۱-۱- متغیرهای فرایندی.....
۴۴	۷-۲- اکستروژن فیلم دمشی.....
۴۵	۷-۲-۱- متغیرهای فرایندی.....
۴۶	۷-۳- تفاوت های بین فرایندهای تولد فیلم Cast و تولید فیلم دمشی.....
۴۸	<b>فصل ۲: بخش عملی</b> .....
۴۹	۱- تجهیزات و دستگاه های مورد استفاده.....
۴۹	۱-۲- تجهیزات فرایندی.....
۵۰	۱-۲- دستگاه های مورد استفاده برای تست نمونه ها.....
۵۰	۲- روش تهیه نمونه ها.....
۵۲	۳- آزمون های انجام شده.....
۵۲	۴- مراحل انجام آزمایش.....
۵۶	<b>فصل ۳: نتایج ، بحث و بررسی</b> .....
۵۷	۱- خواص ریولوژیکی نمونه های خالص.....
۶۱	۲- بررسی ریزساختار در نمونه های نانوکامپوزیتی.....

## فهرست

---

- ۱-۲- نمونه‌های نانوکامپوزیتی بدون سازگارکننده ..... ۶۱
- ۲-۲- نمونه‌های نانوکامپوزیتی با سازگارکننده ..... ۶۵
- ۳- اثر مخلوط‌کننده بر ریزساختار نمونه PE/organoclay ..... ۷۶
- ۴- اثر نسبت کشش بر روی ریزساختار و خواص مکانیکی نمونه‌های LLDPE/organoclay در فرایند تولید فیلم Cast ..... ۷۸
- ۵- اثر نسبت کشش و annealing بر روی ریزساختار نمونه‌های LLDPE/organoclay در فرایند تولید فیلم دمشی ..... ۸۵
- ۶- نتیجه‌گیری ..... ۹۰
- ۷- پیشنهادات ..... ۹۱
- مراجع ..... ۹۲

# فصل ۱:

# کلیات



### ۱- مقدمه

صفحات نانورس اصلاح شده به صورت آلی بکار رفته در نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانورس منجر به افزایش خواص در این مواد می‌شوند. بهبود خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانورس در ترکیب درصد‌های پایین (بین ۲٪ تا ۶٪ وزنی) باعث شده‌است که توجه زیادی به این نوع مواد معطوف شود. گزارشات متعدد نشان داده است که با افزودن نانورس اصلاح شده به ماتریس‌های ترموپلاستیک پلیمری خواص مکانیکی<sup>(۲،۱)</sup>، خواص پایداری حرارتی<sup>(۳،۴)</sup>، خواص دیرسوزی (مقاومت در برابر آتش‌گیری)<sup>(۴)</sup> و خواص عبورناپذیری<sup>(۵،۶)</sup> بهبود می‌یابد. افزایش خواص در نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانورس تجاری سازی این مواد را به ارمغان آورده است. بعضی از کاربردهای تجاری نانوکامپوزیت‌های پلیمر نانورس در زیر آورده شده است.

شرکت Bayer AG آلمان نوعی نانوکامپوزیت برپایه نایلون ۶ برای بسته‌بندی مواد غذایی به‌عنوان محصولی عبورناپذیر و شفاف معرفی کرده است. Bayer دو گرید تجاری از این محصول را به نام‌های LPDU 601-1 و LPDU 601-2 به بازار معرفی کرده است که نسبت به نایلون خالص، نرخ انتقال اکسیژن کمتر (در حدود ۵۰ درصد کمتر) دارند. نانوکامپوزیت‌های مذکور با استفاده از نانورس های تهیه شده توسط Nanocor ساخته می‌شوند.

شرکت‌های Montell North America، بخش تحقیقات و توسعه General Motors در Warren و Southern clay نوعی نانوکامپوزیت‌های برپایه ترموپلاستیک‌های پلی‌اولفینی (TPO) جهت قالب‌گیری به‌عنوان پوشش کناری بدنه<sup>i</sup> و کمک پله<sup>ii</sup> برای GMC Safari و Asro vans در سال ۲۰۰۲ طراحی و تولید کرده‌اند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱، کمک پله بر روی GMC Safari<sup>(۷)</sup>.

<sup>i</sup> body-side cladding

<sup>ii</sup> step assist

## کلیات

شرکت Unitika در ژاپن نانوکامپوزیت‌های نایلون ۶ را با نام تجاری Nylon M2350 با استفاده از نانورس های سنتزی (به‌عنوان تقویت‌کننده) با روش پلیمریزاسیون درجا تولید کرده است. Nylon M2350 توسط شرکت Mitsubishi Motors جهت کاور موتور بر روی مدل‌های GDI استفاده شده است. نانوکامپوزیت استفاده شده منجر به کاهش ۲۰ درصدی وزن و ایجاد سطوح عالی شده است ( شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲، پوشش موتور<sup>(۸)</sup>.

صنایع Ube ژاپن نوعی نانوکامپوزیت‌های نایلون ۶ و کوپلیمرهای نایلون ۶۶/۶ با نام‌های تجاری NCH جهت ساخت فیلم و تجهیزات با کاربرد سازه‌ای تهیه کرده است. فیلم‌های عبورناپذیر NCH برای بسته‌بندی مواد غذایی است. NCH توسط شرکت Toyota Motor برای ساخت پوشش تسمه زمان سنج بر روی Toyota Camry مورد استفاده قرار گرفته است. در مقایسه با نایلون ۶ پرنشده ، NCH دارای ۶۸٪ مدول کششی بیشتر و ۱۲۶٪ مدول خمشی<sup>ii</sup> بیشتر است.

شرکت BASF آلمان محصول تجاری نانوکامپوزیتی پایه پلی‌بوتیلن ترفتالات - نانوذره با نام تجاری Ultradur® High Speed به بازار معرفی کرده است. این محصول تجاری، پلی‌بوتیلن ترفتالات با جریان‌پذیری<sup>iii</sup> بالا است و از طریق نانو تکنولوژی بدست آمده است. نانوذرات استفاده شده در این محصول قطری در حدود ۵۰ تا ۳۰۰ نانومتر دارند. نانوذره افزودنی باعث تغییرات بنیادی در رئولوژی پلیمر پایه می‌شود، بدین ترتیب که ضمن ایجاد رفتار غیرنیوتنی در سیال باعث کاهش ۵۰ درصدی ویسکوزیته در دمای ۲۶۰°C می‌شود. قابل ذکر است که تغییرات در رئولوژی باعث بهبود

<sup>i</sup> In situ polymerisation

<sup>ii</sup> Flexural modulus

<sup>iii</sup> Flow

## کلیات

فرایندپذیری در فرایندهایی مانند اکستروژن و فرایند تزریقی می‌شود (ویسکوزیته کمتر به معنی زمان تزریق کوتاهتر بوده و در نتیجه کاهش فشار پشت قالب و کاهش مصرف انرژی است).

جدول ۱-۱، اکثر کاربردهای تجاری نانوکامپوزیت‌های برپایه پلیمر/نانورس با استفاده از پلیمرهای قطبی مانند نایلون، کوپلیمر اتیلن و اینال استات (EVA) و پلیمرهای غیرقطبی مانند پلی اتیلن (PE) و پلی پروپیلن (PP) را نشان داده است .

جدول ۱-۱، کاربردهای تجاری نانوکامپوزیت‌های برپایه پلیمر-نانورس<sup>(۹)</sup>

کاربرد تجاری	تقویت کننده	پایه پلیمری	شرکت تولیدکننده (نام تجاری)
فیلم‌های عبورناپذیر	نانورس	نایلون ۶	Bayer AG, Germany (Durethan LDPU)
بسته بندی	نانورس	پلی پروپیلن	Clariant Tecnologies
پوشش کناری بدنه و کمک پله اتومبیل	نانورس	ترموپلاستیک پلی اولفین (TPO)	GM R&D, Basell Polyolefins and Southern Prod
فیلم‌های عبورناپذیر، پوشش تسمه زمان سنج	نانورس	نایلون ۶ و کوپلیمر نایلون ۶۶/۶	Ube Industries, japan
فیلم‌ها و بطری‌ها	نانورس	نایلون ۶	Honeywell(Aegis)
کاور موتور مدل‌های GDI	نانورس	نایلون	Mitsubishi Motors
روکش کابل	نانورس	کوپلیمرهای اتیلن - وینیل استات	Kabelwerk Eupen of Belgium
بطری‌های آبجو بر پایه PET	نانورس	نایلون ۶	Nanocor(Imperm) Imperm
کاربردهای چند منظوره	نانورس	نایلون ۶	RTP

پلی اولفین‌ها مانند پلی اتیلن و پلی پروپیلن تقریباً ۷۰ درصد بازار ترموپلاستیک‌ها، جهت کاربردهای بسته‌بندی و کاربرد در وسایل نقلیه به خود اختصاص داده‌اند. این کاربردها، کاربردهایی

هستند که در آن بهبود سختی، مقاومت ضربه، خواص عبورناپذیری و مقاومت و پایداری حرارتی بدون افزایش قابل توجه در وزن محصول، خواصی و مطلوب است. گزارش‌های مبتنی بر افزایش خواص عبورناپذیری، خواص مکانیکی و حرارتی با اضافه کردن نانورس به بستر پلیمر منجر به ایجاد زمینه‌های تحقیقاتی جدیدی شامل بهبود سازگاری بین پلیمر و اورگانونانورس در صنایع پلی‌اولفینی شده است.

پلی‌اتیلن حدود ۶۰ درصد بازار تولید پلی‌اولفین‌های را در اختیار دارد، بنابراین این محصول یکی از ترموپلاستیک‌هایی است که بیشترین تحقیقات بر روی آن متمرکز است و از طرفی موضوع تحقیقی این پروژه نیز قرار گرفته است. در ادامه مختصری به پلی‌اولفین‌ها، ارگانونانورس‌ها و نانوکامپوزیت PE/organoclay پرداخته می‌شود.

### ۱-۲- پلی‌اتیلن

پلی‌اتیلن یکی از ترموپلاستیک‌های تجاری است که امروزه به صورت گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد و مصرف آن در حدود ۴۴ میلیون تن در سال است<sup>(۱۰)</sup>. پلی‌اتیلن ۴۰٪ از ترموپلاستیک‌های تولیدشده در آمریکا را تشکیل می‌دهد. قیمت پایین (حدود ۴۰ سنت به ازای هر پوند) و خواص چندمنظوره پلی‌اتیلن که با تغییر جرم مولکولی و اصلاح ساختار زنجیر قابل دستیابی است، کاربردهای تجاری متعددی برای آن ایجاد کرده است.

پلی‌اتیلن به سه گروه اصلی، با توجه به نوع معماری زنجیر آن تقسیم‌بندی می‌شود. سه نوع اصلی پلی‌اتیلن که به صورت گسترده در فرایندهای تولید فیلم‌های تجاری نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد شامل:

- High Density Polyethylene (HDPE),
- Low Density Polyethylene (LDPE),
- Linear Low Density Polyethylene (LLDPE),

است.

کاربردهای HDPE در بطری‌ها، لوله‌ها، سطل‌ها، استفاده در قالب‌گیری‌های تزریقی برای ساخت قطعات با شکل‌های پیچیده، صفحات<sup>۱</sup>، فیلم، عایق‌های کابل و سیم است. LLDPE نیز در بین مصرف‌کنندگان، به سرعت مورد پذیرش قرار گرفته است. و در بسیاری از موارد می‌تواند جایگزین LDPE شود. این محصول چقرگی بالا، استحکام کششی، مقاومت در برابر سوراخ شدن و کرنش در

<sup>۱</sup> Sheet

## کلیات

برابر شکست بالا دارد. استفاده از LDPE در کاربردهای مختلفی از جمله کیسه‌ها، فیلم‌های عبورناپذیر رطوبت، فیلم‌های انقباضی<sup>i</sup>، عایق کابل، ساخت سطوح سازه‌ایی<sup>ii</sup> برای مصارف کشاورزی و خانگی، معمول است.

پلی اتیلن دارای مزایایی نسبت به دیگر پلیمرها است که در زیر به این موارد اشاره شده است.

- قیمت پایین
  - فرایندپذیری آسان
  - مقاومت شیمیایی و خواص الکتریکی عالی
  - چقرمگی و انعطاف‌پذیری در دماهای پایین
  - عبورپذیری پایین برای رطوبت
- پلی اتیلن دارای معایبی است که کاربرد آن را در بعضی از موارد دچار محدودیت کرده است. از جمله این معایب می‌توان به:
- مقاومت حرارتی مکانیکی پایین
  - عدم مقاومت کافی در برابر عبورپذیری گازی

گزارش‌ها حاکی از افزایش خواص عبورناپذیری، مکانیکی و حرارتی با اضافه کردن نانورس به پلیمر است که زمینه جدیدی را در صنعت پلی‌اولفین‌ها ایجاد کرده است<sup>(۱۲،۱۱)</sup>. پلی‌اولفین‌ها غیرقطبی هستند، در نتیجه سازگاری ضعیفی با نانورس‌های اصلاح‌شده دارند. محققان مختلفی<sup>(۱۵،۱۴،۱۳)</sup> توزیع نانورس درون پلی‌اولفین‌ها با کمک سازگارکننده‌ها همچون پلی‌پروپیلن مالته‌شده یا پلی‌اتیلن مالته‌شده گزارش کرده‌اند.

### ۱-۲- نانورس

سیستم‌های نانوکامپوزیتی پلیمر/نانورس از دو جز تشکیل شده‌اند. رزین پایه و نانورس اصلاح شده، جز سوم می‌تواند سازگارکننده باشد. نانورس اصلاح‌شده، متشکل از لایه‌های سیلیکاتی است که توسط زنجیره‌های پلیمری آلی (با پیوندهای هیدروژنی و حامل بارهای یونی) به نام سورفکتانت اصلاح شده‌اند. نانورس مونتموریلونیت<sup>iii</sup> از نوع نانورس‌های ۲:۱ است که معمولاً به عنوان فیلر در سیستم‌های نانوکامپوزیتی پلیمر/نانورس مورد استفاده قرار می‌گیرد. سیلیکات لایه‌ایی ۲:۱ متشکل از مجموعه آلومینای هشت‌وجهی یا صفحات مگنزیاست که بین دو صفحه چهار

<sup>i</sup> shrink film

<sup>ii</sup> construction area

<sup>iii</sup> Montmorillonite

## کلیات

وجهی از سیلیکا ساندویچ شده است. صفحات سیلیکا در سطوح خود یونهای  $Ca^{2+}$ ،  $Na^+$  یا  $K^+$  دارند. ضخامت دو صفحه سیلیکا و صفحه آلومینا یا مگنزیبا با هم در حدود ۰/۹۵ نانومتر است<sup>(۱۶)</sup>. در حالت خالص، نانورس مجموعه ایی از کریستال‌هایی است، که از پشته‌های<sup>۱</sup> متشکل از صفحات سیلیکا تشکیل شده‌است. حضور یون‌های مثبت بر روی سطوح صفحات سیلیکا منجر به افزایش فاصله‌های بین نانورس (d-spacing) کریستال‌های نانورس می‌شود که این فاصله معمولاً بین ۱ تا ۱۳ نانومتر متغیر است. حضور یون‌های مثبت بر روی سطح باعث می‌شود که کریستال‌های نانورس آب‌دوست و بنابراین ناسازگار با اکثر پلیمرها شوند. آب‌دوستی کریستال‌های نانورس می‌تواند با تعویض یون (جابجایی یون‌های مثبت با کاتیون‌های آلی آلکیل آلومینیوم) کاهش یابد. گفتنی است که تعویض یون و اصلاح سطحی در نانورس‌های اصلاح شده تجاری به صورت موثر اتفاق نمی‌افتد. عموماً دو گروه از نانورس وجود دارند، نانورس‌های اصلاح نشده با فاصله‌های لایه‌ای سیلیکاتی در حدود ۱ نانومتر، و نانورس‌های اصلاح شده با آلکیل آلومینیوم با فاصله‌های لایه‌ای سیلیکاتی بین ۱-۵ نانومتر، که این فاصله بسته به تعداد اتم‌های کربن موجود در زنجیر کاتیون متغیر است<sup>(۱۷)</sup>. برای مونتموریلونیت‌های اصلاح شده تجاری حدود یک سوم نانورس‌ها به صورت غیر اصلاح شده باقی می‌مانند.

همانطور که عنوان شد فعال‌کننده‌های سطحی که برای اصلاح نانورس استفاده می‌شوند از خانواده نمک‌های آلکیل آلومینیوم هستند. Hotta و Paul به بررسی نانوکامپوزیت‌های بر پایه LLDPE با استفاده از نانورس‌های اصلاح شده با آلکیل آلومینیوم‌های یک دنباله و دو دنباله پرداخته‌اند. آن‌ها یافتند نانوکامپوزیت‌های ساخته شده با نانورس‌های اصلاح شده با آلکیل آلومینیوم‌های دو دنباله خواص مکانیکی بهتری از خود نشان می‌دهند، زیرا تمایل بستر پلیمری پلی‌الفینی به چند دنباله‌های آلکیلی خیلی بهتر است و بدین ترتیب نفوذ رنجیره‌های پلی‌الفینی بین گالری‌های (فاصله بین لایه‌ای نانورس) نانورس تسهیل شده و بهبود خواص بهتر اتفاق می‌افتد<sup>(۱۸)</sup>. هرچه تعداد اتم‌های کربن در زنجیر آلکیل آلومینیوم بیشتر باشد درجه بالاتری از exfoliation نانورس در نانوکامپوزیت‌های پلی‌الفینی ایجاد می‌شود. Wang et al توضیح دادند که خواص آتش‌پذیری نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلنی و درجه exfoliation در بستر پلیمری بهبود می‌یابد چنانچه از فعال‌کننده‌های سطحی با دنباله‌های آلکیلی طولانی در نانورس استفاده شود<sup>(۱۹)</sup>. متفاوت با آنچه در نانوکامپوزیت‌های پلی‌الفینی اتفاق افتاد، نانورس‌های اصلاح شده با نمک‌های آلکیل آلومینیوم یک دنباله نسبت به نانورس‌های اصلاح شده با نمک‌های آلکیل آلومینیوم چند دنباله، توزیع و پراکنش بهتر

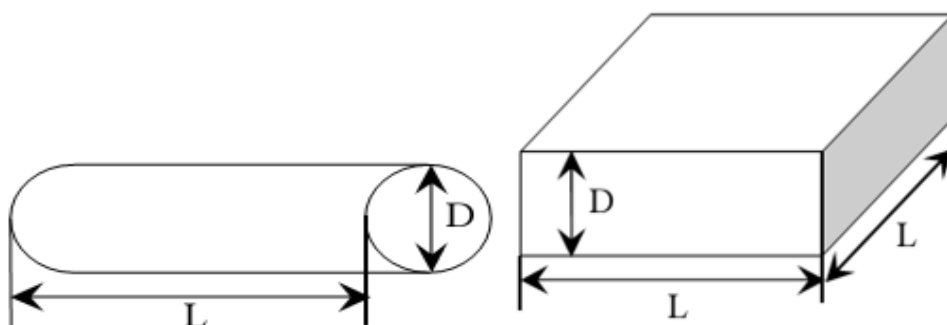
<sup>i</sup> Stack

## کلیات

در نانوکامپوزیت‌های نایلون ۶/نانورس دارند<sup>(۲۰)</sup>.

### ۳-۱- مزایای نانورس نسبت به دیگر پرکننده‌های معمولی نانومتری

شناخت مزایای نانورس نسبت به دیگر فیبرها مانند نانوفیبرها مورد جالب به نظر می‌رسد. مهمترین خصوصیت فیبر، جهت تقویت‌کنندگی، نسبت مساحت سطح به حجم آن ( $A/V$ ) است. برای تعیین نسبت این سطح برای نانوفیبرها ( $D$  بیانگر قطر و  $L$  بیانگر طول است) و لایه‌های نانورس ( $D$  بیانگر قطر و  $L$  بیانگر طول است) از شکل ۳-۱ استفاده می‌کنیم.



شکل ۳-۱، لایه‌های نانورس و نانوفیبر

مساحت سطح هر فیبر:

$$A_{nano-fiber} = \pi D^2/2 + \pi DL, \quad (1-1)$$

حجم هر فیبر:

$$V_{nano-fiber} = \pi D^2 L/4, \quad (2-1)$$

بنابراین طبق معادله ۱ و ۲ خواهیم داشت:

$$A_{nano-fiber}/V_{nano-fiber} = 2/L + 4/D \sim 4/D \text{ (since } L \gg D), \quad (3-1)$$

مساحت سطح لایه‌های نانورس:

$$A_{clay} = 4DL + 2L^2, \quad (4-1)$$

حجم هر لایه نانورس:

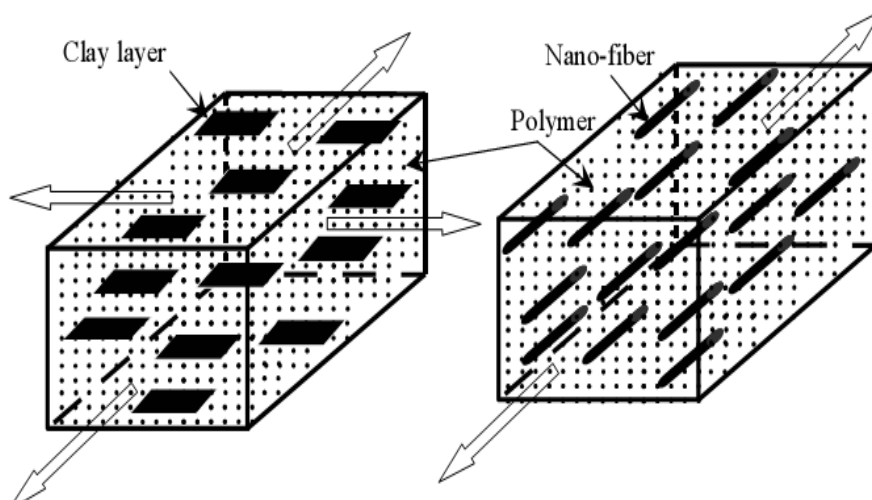
$$V_{clay} = AL, \quad (5-1)$$

بنابراین طبق معادله ۳-۱ و ۴-۱ خواهیم داشت:

## کلیات

$$A_{clay}/V_{clay} = 4/L + 2/D \sim 2/D \text{ (since } L \gg D \text{)}, \quad (6-1)$$

مقایسه نسبت سطح به حجم نانوفیبر (معادله ۱-۳) و لایه‌های نانورس (معادله ۱-۶) نشان می‌دهد که این نسبت برای نانوفیبرها دو برابر بیشتر از این نسبت برای نانورس است. این نکته به این معنی است که در یک جز حجمی ثابت از فیبر، نانوفیبرها مساحت سطح بالاتری از پرکننده را در بستر پلیمری ایجاد می‌کنند و اثر تقویت‌کنندگی بیشتری نسبت به لایه‌های نانورس خواهند داشت.



شکل ۱-۴، قابلیت لایه‌های سیلکاتی و نانوفیبرها جهت تقویت‌کنندگی یک کامپوزیت دوبعدی و یک بعدی. پیکان‌ها نشان دهنده جهت تقویت‌کنندگی هستند

قابلیت تقویت‌کنندگی بیشتر نانوفیبرها، نسبت به لایه‌های نانورس جز مزایای این نوع پرکننده به شمار می‌رود. به‌هنگام آرایش‌یافتگی کامل پرکننده در بستر پلیمری کامپوزیت، برای لایه‌های نانورس، تقویت‌کنندگی به‌صورت دوبعدی خواهد بود اما برای نانوفیبرها این تقویت‌کنندگی یک‌بعدی است که از این لحاظ، لایه‌های نانورس نسبت به نانوفیبرها مزیت نسبی دارند (شکل ۱-۴)، بنابراین در کاربردهای مورد نیاز برای تقویت‌کنندگی دوبعدی، پرکننده‌های از نوع لایه‌های نانورس، ارجحیت دارند. پرکننده‌های دوبعدی برای خواص عبورناپذیری و تاخیراندازندگی شعله بهتر هستند چراکه برای ممانعت از عبور گاز یا سیالات از میان کامپوزیت، به پرکننده‌هایی نیاز است که سطح فیبر، در جهت عمود بر حرکت عبورکننده باشد. برای پرکننده‌هایی که کامل آرایش یافته‌اند، این سطح برای کامپوزیت‌های پر شده با نانورس به‌صورت قابل‌ملاحظه‌ای بیشتر از کامپوزیت‌های پر شده با نانوفیبرها است. بنابراین اگرچه نانوفیبرها نسبت سطح به حجم بیشتری دارند، اما قابلیت تقویت‌کنندگی دوبعدی لایه‌های نانورس و قابلیت بیشتر جهت ممانعت از عبور گاز و سیالات، آن را نسبت به نانوفیبرها ارجح کرده است و دقیقاً به همین دلیل است که در این تحقیق از نانورس



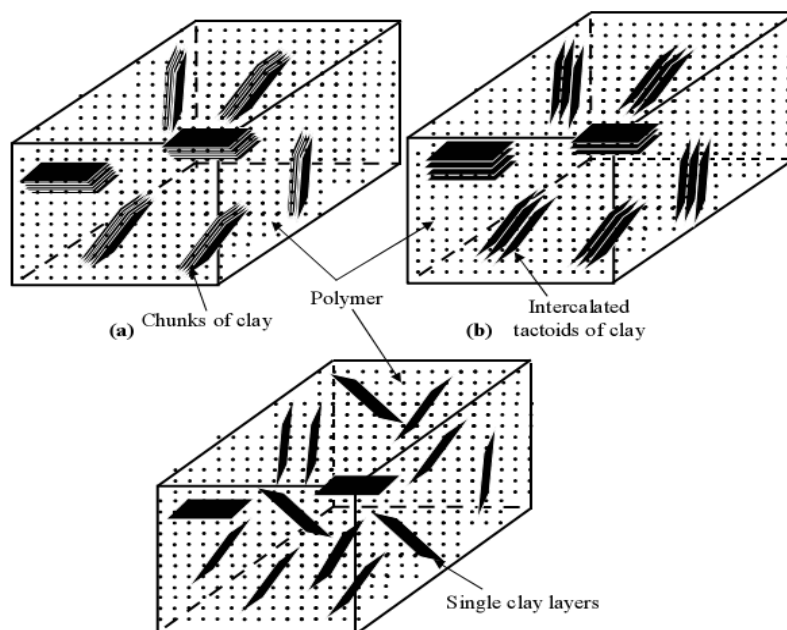
به عنوان تقویت کننده استفاده می شود.

### ۱-۶- ریزساختار نانوکامپوزیت های پلیمر/نانورس

برای دستیابی به خواص افزایش یافته در نانوکامپوزیت های پلیمر/نانورس می باید نانورس ها به صورت صفحات کاملاً مجزا در بین زنجیره های پلیمری ماتریس توزیع شوند. این فرایند exfoliation نامیده می شود. برای رسیدن به چنین توزیعی از صفحات نانورس، زنجیره های پلیمری می بایست در میان صفحات نانورس نفوذ بکند. این نفوذ و intercalation امکان پذیر خواهد بود در صورتیکه هر دو جز پلیمر و لایه های نانورس دارای گروه های قطبی باشند تا اینکه برهمکنش های مطلوب را ایجاد بکنند. بسته به برهمکنش بین نانورس و پلیمر و میزان بارگذاری نانورس ریزساختارهای مختلفی (شکل ۱-۵) از توزیع نانورس ایجاد می شود<sup>(۲۱، ۲۲، ۲۳)</sup>. اگر پلیمر و نانورس با هم ناسازگار باشند (شکل ۱-۵ a) مورفولوژی صفحات نانورس به صورت پشته های بزرگ<sup>i</sup> است، در این حالت زنجیره های پلیمری بین صفحات نانورس (گالری نانورس) نفوذ نکرده است و توزیع غیریکنواخت و غیر کامل نانورس منجر به ایجاد حوزه های بزرگ از پلیمر خالص در نانوکامپوزیت می شود که خواص را ضعیف می کند. اگر پلیمر وارد صفحات نانورس شود، و صفحات نانورس منظم باقی مانده باشند، سیستم در حالت Intercalated می باشد (شکل ۱-۵ b). فرایند Intercalation منجر به افزایش d-spacing صفحات نانورس در حدود ۰٫۵ - ۱٫۵ نانومتر می شود که به صورت جابجایی پیک پشته های نانورس به زوایای کوچکتر در نمودار تفرق اشعه ی ایکس<sup>ii</sup>، نمایان می شود. سیستم های intercalated شامل مجموعه حوزه هایی با غلظت بسیار بالا از نانورس در کنار مناطقی با غلظت بسیار پایین از نانورس است که این وضعیت انتقال تنش در کامپوزیت محدود کرده و منجر به فاصله گرفتن از وضعیت ایده آل تقویت کنندگی می شود. سیستم های exfoliated شده (شکل ۱-۵ c) زمانی شکل می گیرند که زنجیره های پلیمری بین نانورس نفوذ و با اعمال نیرو صفحات را از هم جدا کرده باشند، در این حالت هیچ برهمکنش مستقیمی بین نانورس وجود نخواهد داشت. در حالت exfoliated، میانگین فاصله بین صفحات توسط درصد نانورس کنترل می شود. در درصد های پایین ساختار نامنظم exfoliated صورت می گیرد که صفحات سیلیکاتی به صورت تصادفی در ماتریس پلیمری پراکنده شده و فاصله بین آنها بیشتر از ۱۰ nm می باشد<sup>(۲۴)</sup>.

<sup>i</sup> chunk

<sup>ii</sup> x-ray diffraction



شکل ۱-۵، سیستم‌های نانوکامپوزیتی متفاوت با توجه توزیع صفحات نانورس - (a) سیستم ناسازگار (پشته‌های بزرگ نانورس) - (b) سیستم Intercalated (تکتویدهای نانورس) - (c) سیستم‌های exfoliated (صفحات نانورس تنها)

## ۲- روش‌های تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانورس

### ۲-۱- روش پلیمریزاسیون درجا

در سال ۱۹۸۸، Okada et al از شرکت Toyota Motor اولین ثبت اختراع به شماره (#۴۷۳۹۰۰۷) به جهت توسعه نانوکامپوزیت‌های نایلون/نانورس با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا به انجام رساندند. فرایند شامل intercalation مونومرها بین گالری نانورس و سپس پلیمریزاسیون درجا است. جهت تسهیل واکنش پلیمریزاسیون و intercalation کاتالیست‌ها بر روی سطوح نانورس قرار داده شدند. محلول حاوی کاتالیست‌های قرار داده شده بر روی سطوح نانورس، همراه با مونومر به درون راکتور پلیمریزاسیون فشار بالا جهت تحصیل نانوکامپوزیت، مورد استفاده قرار می‌گیرد. نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانورس با استفاده از پلیمرهایی همچون اپوکسی<sup>(۲۵)</sup>، پلی‌اتیلن ترفتالات<sup>(۲۶)</sup>، پلی‌اتیلن<sup>(۲۸، ۲۷)</sup>، پلی‌متیل متاکریلات<sup>(۲۹)</sup>، پلی‌استایرن<sup>(۳۰)</sup>، طبق روش پلیمریزاسیون درجا تهیه شده‌اند.

گرچه نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با این روش به صورت قابل توجه‌ایی خواص بهبودیافته از خود نشان می‌دهند، محصول batch حاصل از این روش در آزمایشگاه بواسطه حجم کوچک راکتورهای آزمایشگاهی از لحاظ مقدار اندک است. از نقطه نظر صنعتی حضور افزودنی در سیستم

های پلیمریزاسیون منجر به شرایط واکنشی پیچیده‌ایی می‌شود که تولید این مواد در راکتورهای بزرگ صنعتی را بسیار پیچیده می‌کند<sup>(۳۱)</sup>. نکات گفته‌شده در بالا دلایلی هستند که تولید نانوکامپوزیت‌ها به روش پلیمریزاسیون درجا در صنعت را کمتر مورد تاکید قرار می‌دهد.

### ۲-۲- روش اختلاط ذوبی

در سال ۱۹۹۳، Giannelies et.al. نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانورس را با روش اختلاط ذوبی در اکسترودر دو پیچه تهیه کرده‌اند. در این روش پلیمر و نانورس هر دو جدا به اکسترودر دو پیچ خوارک‌دهی می‌شوند، یا اینکه در ابتدا به صورت جداگانه تحت اختلاط قرار گرفته سپس خوراک دهی می‌شوند. حرارت و برش تولید شده بواسطه پیچ در برل<sup>۱</sup> اکسترودر فرایند intercalation/exfoliation لایه‌ای سیلیکاتی را ایجاد می‌کند. نانوکامپوزیت‌های متعددی که توسط این روش تولید شده‌اند شامل نانوکامپوزیت‌هایی با بستر پلیمری پلی‌اتیلن ترفتالات<sup>(۳۲)</sup>، پلی‌پروپیلن<sup>(۳۳)</sup>، پلی‌اتیلن<sup>(۳۴)</sup>، نایلون<sup>(۳۵)</sup> است. آسانی تولید نانوکامپوزیت‌ها به این روش نسبت به روش درجا، قابلیت تجاری‌سازی نانوکامپوزیت‌ها را بسیار بالا برده‌است.

### ۲-۳- روش محلولی

در سال ۱۹۹۲، Aranda et.al. نشان داد که می‌توان نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن اکساید / مونتموریلونیت از طریق حل کردن پلی‌اتیلن اکساید در یک حلال مناسب و متورم کردن مونتموریلونیت تهیه کرد<sup>(۳۶)</sup>. در این روش تولید نانوکامپوزیت پلیمر/نانورس، پلیمر در ابتدا در حلال حل می‌شود، پس از آن نانورس اصلاح‌شده به محلول اضافه می‌شود. حلال استفاده شده در این تکنیک می‌بایست در پلیمر حل شود و سپس نانورس را متورم کند. مکانیزم شکل‌گیری نانوکامپوزیت‌ها به این روش شامل دو مرحله است. (۱) تورم لایه‌های نانورس بوسیله حلال و سپس (۲) intercalation زنجیره‌های پلیمری به درون گالری‌های نانورس متورم‌شده از طریق بیرون راندن مولکول‌های حلال و جایگزینی به جای آن. بعد از اینکه حلال به طور کامل از گالری‌ها خارج شد، سیستم حرارت داده می‌شود تا اینکه تمام حلال تبخیر شود. با از بین رفتن و تبخیر حلال، مشاهده شده که نانورس‌های intercalated شده دست نخورده باقی می‌ماند و نتیجتاً نانوکامپوزیت پلیمر/نانورس حاصل می‌شود. نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانورس متعددی با استفاده از این روش تولید شده‌اند از جمله نانوکامپوزیت‌های با بستر پلی‌وینیل الکل<sup>(۳۷)</sup>، پلی‌اتیلن<sup>(۳۸)</sup>، پلی‌اتیلن اکساید<sup>(۳۹)</sup>. گرچه مطالعات خاصی در مورد اندازه‌گیری خواص نانوکامپوزیت پس از گذشت مدت زمان خاصی (رفتار

<sup>۱</sup> Barrel

پیری نانوکامپوزیت‌ها<sup>i</sup> صورت نگرفته است اما اعتقاد بر این است که به‌هنگام نفوذ لایه‌های نانورس به‌درون زنجیر پلیمری و توزیع لایه‌های سیلکاتی نانورس در فاصله‌های مشخص از صفحات لایه‌ای کناری، برهمکنش‌های وندروالسی وجود نخواهند داشت و در نتیجه لایه‌های سیلکاتی تمایل به بازگشت و انجام فرایند انقباضی<sup>ii</sup> نخواهند داشت.

گرچه این روش می‌تواند جهت تولید نانوکامپوزیت‌هایی با بستر پلیمری کمتر قطبی یا غیرقطبی نیز استفاده شود اما به‌لحاظ مصرف بالای حلال، فرایند گران به‌لحاظ اقتصادی و آلوده به‌لحاظ محیط زیستی، این روش از نقطه‌نظر تجاری سازی مورد تردید است. همچنین اعتقاد بر این است که در این روش مقادیر اندک حلال باقیمانده در محصول نهایی در فصل مشترک نانورس و پلیمر قرار می‌گیرد که باعث ضعیف‌تر شدن برهمکنش بین‌سطحی، بین پلیمر و سطح نانورس می‌شود<sup>(۲۸)</sup>.

### ۳- توزیع<sup>iii</sup> نانورس در نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانورس

اکثر مطالعات انجام شده برای بررسی میزان بازشدگی لایه‌های نانورس از هم و توزیع آن در نانوکامپوزیت‌ها توسط تکنیک‌های XRD، TEM و ریولوژی صورت می‌گیرد. در ادامه یک توضیح مختصری در مورد مزایا و اشکالات این تکنیک‌ها داده می‌شود.

### ۳-۱- روش‌های مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانورس

تکنیک‌های TEM و XRD مهمترین و پرکاربردترین تکنیک‌های مورد استفاده جهت تعیین توزیع صفحات نانورس در بستر پلیمری است. بعضی از مطالعات نیز از SAXS یا WAXS یا هر دو، جهت جمع‌آوری داده‌های مربوط به توزیع و آرایش‌یافتگی نانورس در بستر پلیمری استفاده کرده‌اند.

### ۳-۱-۱- میکروسکوپ الکترونی<sup>iv</sup>

عکس TEM از یک نانوکامپوزیت پلیمر/نانورس به‌عنوان نمونه در شکل ۱-۶ آورده شده است.

<sup>i</sup> Aging behavior of nanocomposite

<sup>ii</sup> collapse

<sup>iii</sup> dispersion

<sup>iv</sup> TEM