



## ساخت و بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های پلیمر- رس

وحید رضا حاج عباسی

اساتید راهنما:  
دکتر علیرضا خاوندی  
مهندس حسین قصابی

اساتید مشاور:  
دکتر عبدالرسول ارومیه ای  
دکتر حمیدرضا رضایی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد  
گرایش سرامیک

تابستان ۱۳۸۶

”منت خدای را عز و جل که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش مزید نعمت“

## **من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق**

### **تشکر و قدردانی**

در آغاز بر خود لازم می دانم تا بدینوسیله از کمک ها و حمایت های بی دریغ اساتید محترم راهنما، جناب آقای دکتر علیرضا خاوندی و جناب آقای مهندس حسین قصاعی که نقش موثری در انجام و هدایت این پژوهش داشتند، تشکر و قدردانی نمایم.

همچنین از جناب آقای دکتر عبدالرسول ارومیه ای، مدیر محترم گروه پلاستیک پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، و نیز از جناب آقای دکتر حمیدرضا رضایی که در طول انجام این پژوهش همواره مرا از نظرات و پیشنهادات خود بهره مند ساختند تشکر می کنم.

از مسئولین کارگاه ها و آزمایشگاه های مختلف بویژه آقای حسینی مسئول کارگاه پلاستیک پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، آقای مهندس رضایی مسئول آزمایشگاه SEM دانشگاه تربیت مدرس و نیز آقای مهندس سعادت مسئول آزمایشگاه خواص مکانیکی دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران کمال تشکر را دارم.

در انتها لازم می دانم تا از خانواده ام، بویژه پدر و مادرم، که در طول سال های تحصیل همواره مشوق و پشتیبان من بودند و زحمات فراوانی را برای موفقیت من در زندگی و تحصیل متحمل شدند، از صمیم قلب تشکر و قدردانی نمایم.

## چکیده

در این تحقیق ساخت و بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلیمر- رس مورد ارزیابی قرار گرفت. برای ساخت نانوکامپوزیت از پلی پروپیلن به عنوان پلیمر زمینه و از مونت موریلونیت به عنوان نانوذرات رس استفاده گردید. پس از اصلاح رس با استفاده از عوامل اصلاح کننده آلی با هدف ایجاد میانکنش مناسب با پلیمر، به منظور بررسی تأثیر پارامترهای فرآیند ساخت نظیر دما، زمان و نرخ اختلاط و نیز تأثیر نوع عامل اصلاح کننده رس بر خواص مکانیکی آمیزه های نانوکامپوزیتی طراحی و شرایط بهینه تعیین شدند. سپس آمیزه های نانوکامپوزیتی در شرایط بهینه و با درصدهای مختلف رس ساخته شدند و به منظور تعیین نوع و ساختار آنها از الگوهای پراش پرتو ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. در نهایت به منظور بررسی تأثیر رس و مقدار آن بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ها، از آزمون های کشش، ضربه و آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی استفاده شد.

نتایج به دست آمده از الگوهای XRD و تصاویر SEM نشان داد که نانوکامپوزیت های ساخته شده دارای ساختار بین لایه ای و ورقه ورقه شده هستند و با افزایش درصد رس نسبت ساختار بین لایه ای به ساختار ورقه ورقه شده افزایش یافته است. همچنین بررسی سطح مقطع شکست نمونه ها نشان داد که شکست عمدتاً از نوع ترد است و سطح شکست دارای ساختار توری است. نتایج آزمون های مکانیکی نیز نشان داد که با افزودن رس به پلی پروپیلن استحکام، مقاومت به ضربه، مدول الاستیک و مدول ویسکوز افزایش یافت و این ویژگی ها با افزودن کمتر از ۱۰ درصد رس حاصل شد.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول : مقدمه .....
۳	فصل دوم : مروری بر منابع مطالعاتی .....
۳	۱-۲- نانو تکنولوژی .....
۴	۲-۲- مواد کامپوزیت .....
۶	۱-۲-۱- تقسیم بندی کامپوزیت ها .....
۶	۱-۲-۱-۱- کامپوزیت های زمینه سرامیکی (CMCs) .....
۷	۱-۲-۱-۲- کامپوزیت های زمینه فلزی (MMCs) .....
۷	۱-۲-۱-۳- کامپوزیت های زمینه پلیمری (PMCs) .....
۸	۲-۳- نانو کامپوزیت ها .....
۸	۱-۳-۱- نانو کامپوزیت های سرامیک- سرامیک .....
۹	۲-۳-۲- نانو کامپوزیت های سرامیک- فلز .....
۹	۳-۳-۲- نانو کامپوزیت های پلیمر- سرامیک .....
۱۰	۴-۲- پلیمرها .....
۱۰	۱-۴-۲- تعریف و طبقه بندی پلیمرها .....
۱۱	۲-۴-۲- مواد افزودنی به پلیمرها .....
۱۲	۳-۴-۲- خواص مکانیکی پلیمرها .....
۱۵	۵-۲- رس ها و ساختارهای سیلیکات لایه ای .....
۲۰	۶-۲- نانو کامپوزیت های پلیمر- رس .....
۲۵	۱-۶-۲- انواع نانو کامپوزیت های پلیمر- رس .....
۲۵	۱-۶-۱-۱- نانو کامپوزیت های بین لایه ای .....
۲۵	۱-۶-۲-۱- نانو کامپوزیت های فلوکوله شده .....

- ۲-۶-۱-۳- نانو کامپوزیت های ورقه ورقه شده ..... ۲۵
- ۲-۶-۲- روش های تهیه نانو کامپوزیت های پلیمر- رس ..... ۲۶
- ۲-۶-۲-۱- روش پلیمریزاسیون درجا ..... ۲۶
- ۲-۶-۲-۲- روش محلولی ..... ۲۷
- ۲-۶-۲-۳- روش ذوبی ..... ۲۹
- ۲-۶-۳- خواص نانو کامپوزیت های پلیمر- رس ..... ۳۰
- ۲-۶-۳-۱- خواص مکانیکی ..... ۳۱
- ۲-۶-۳-۲- دمای واپیچش حرارتی (HDT) ..... ۳۵
- ۲-۶-۳-۳- خواص حرارتی ..... ۳۵
- ۲-۶-۳-۴- خواص سد نفوذ گازی ..... ۳۷
- ۲-۶-۳-۵- خواص الکتریکی ..... ۳۸
- ۲-۶-۳-۶- خواص نوری ..... ۳۹
- ۲-۶-۳-۷- قابلیت زیست تخریبی ..... ۴۰
- ۲-۶-۴- مکانیزم های اتصال بین پلیمر و رس در نانو کامپوزیت های پلیمر- رس ..... ۴۱
- ۲-۶-۵- تکنیک های شناسایی و تعیین نوع نانو کامپوزیت های پلیمر- رس ..... ۴۳
- ۲-۷- نانو کامپوزیت پلی پروپیلن - مونت موریلونیت ..... ۴۴

## فصل سوم : مواد و روش تحقیق ..... ۴۸

- ۳-۱- مواد اولیه ..... ۴۸
- ۳-۱-۱- پلیمر ..... ۴۸
- ۳-۱-۲- رس ..... ۴۹
- ۳-۱-۳- عوامل اصلاح کننده ..... ۴۹
- ۳-۱-۴- عامل سازگار کننده ..... ۴۹
- ۳-۲- طراحی آزمایشات ..... ۵۰

۵۲	۳-۳- روش ساخت آمیزه ها
۵۲	۳-۳-۱- تهیه رس اصلاح شده
۵۴	۳-۳-۲- ساخت آمیزه های نانوکامپوزیتی
۵۴	۳-۴- تجهیزات ساخت نمونه ها
۵۴	۳-۴-۱- میکسر داخلی هاگ
۵۴	۳-۴-۲- پرس گرم
۵۵	۳-۴-۳- پانچ
۵۶	۳-۵- تجهیزات اندازه گیری خواص و آنالیز نمونه ها
۵۶	۳-۵-۱- آزمون کشش
۵۷	۳-۵-۲- آزمون ضربه
۵۸	۳-۵-۳- آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی
۵۸	۳-۵-۴- آنالیز پراش پرتو ایکس
۵۸	۳-۵-۵- آنالیز ICP
۵۸	۳-۵-۶- آنالیز FTIR
۵۸	۳-۵-۷- آنالیز ساختاری
۵۹	<b>فصل چهارم : نتایج و بحث</b>
۵۹	۴-۱- نتایج حاصل از اصلاح رس با استفاده از نمک های آلی
۵۹	۴-۱-۱- نتایج آنالیز ICP
۶۱	۴-۱-۲- نتایج آنالیز FTIR
۶۵	۴-۱-۳- نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)
۶۷	۴-۱-۴- نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۶۸	۴-۲- نتایج آزمون های مکانیکی آمیزه های طراحی شده و تعیین شرایط بهینه
۶۸	۴-۲-۱- نتایج آزمون کشش

۷۳	..... ۲-۲-۴- نتایج آزمون ضربه
۷۶	..... ۳-۴- بررسی و آنالیز نمونه های ساخته شده در شرایط بهینه
۷۶	..... ۱-۳-۴- بررسی رفتار آمیزه ها در حین اختلاط
۷۷	..... ۲-۳-۴- نتایج آنالیز XRD
۷۹	..... ۳-۳-۴- نتایج آنالیز FTIR
۸۱	..... ۴-۳-۴- نتایج آنالیز SEM
۸۳	..... ۴-۴- نتایج آزمون های مکانیکی نمونه های ساخته شده در شرایط بهینه
۸۳	..... ۱-۴-۴- نتایج آزمون کشش
۸۳	..... ۱-۱-۴-۴- بررسی تأثیر درصد رس
۸۶	..... ۲-۱-۴-۴- بررسی تأثیر نرخ کرنش
۸۸	..... ۳-۱-۴-۴- بررسی سطح مقطع شکست
۹۱	..... ۲-۴-۴- نتایج تست ضربه
۹۲	..... ۳-۴-۴- نتایج آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی

**۹۶ ..... فصل پنجم : نتیجه گیری و پیشنهادات**

۹۶ ..... ۱-۵- نتیجه گیری

۹۷ ..... ۲-۵- پیشنهادات

**۹۸ ..... ضمیمه : طراحی آزمایش به روش ناگوچی**

۱۰۴ ..... مراجع

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۳	فصل دوم : مروری بر منابع مطالعاتی .....
۵	شکل ۱-۲. هندسه برخی تقویت کننده های متداول و نسبت سطح مخصوص به حجم برای آنها .....
	شکل ۲-۲. انواع کامپوزیت ها با تقویت کننده هایی به شکل (a) ذره ای، (b) الیاف ناپیوسته هم جهت، (c) الیاف ناپیوسته با توزیع راندوم، (d) الیاف پیوسته .....
۶	شکل ۳-۲. انواع نانو کامپوزیت های سرامیکی و مقایسه خواص آنها با میکرو کامپوزیت های سرامیکی .....
۸	شکل ۴-۲. منحنی متداول تنش - کرنش در پلیمرها و انواع آن .....
۱۳	شکل ۵-۲. نحوه اعمال ضربه در روش (a) آیزود و (b) شارپی .....
۱۳	شکل ۶-۲. مدل کلونین وُیت برای تشریح رفتار ویسکوالاستیک پلیمرها .....
۱۴	شکل ۷-۲. تغییرات سینوسی تنش و کرنش در ماده ویسکوالاستیک .....
۱۴	شکل ۸-۲. ساختار چهار وجهی های سیلیس (a) نمای بالایی و (b) نمای کناری .....
۱۷	شکل ۹-۲. ساختار لایه سیلیس .....
۱۷	شکل ۱۰-۲. ساختار هشت وجهی $[Al(OH)_6]^{3-}$ .....
۱۸	شکل ۱۱-۲. ساختار لایه ژیسیت .....
۱۸	شکل ۱۲-۲. ساختار اتمی و شبکه فضایی مونت موریلونیت به عنوان یک سیلیکات لایه ای .....
۱۹	شکل ۱۳-۲. ساختار برخی از نمک های الکیل آمونیوم و الکیل فسفونیوم مورد استفاده در اصلاح رس ها .....
۲۲	شکل ۱۴-۲. مونت موریلونیت اصلاح شده با نمک حاوی کاتیون های ۴- سیانو- (۴' بیفنیل اکسی) ان دسیل آمونیوم ....
۲۲	شکل ۱۵-۲. برخی از حالت های قرارگیری یون های الکیل آمونیوم در بین لایه های سیلیکات .....
۲۳	شکل ۱۶-۲. انواع نانو کامپوزیت های پلیمر- رس .....
۲۶	شکل ۱۷-۲. تصویر شماتیک از سنتز نانو کامپوزیت نایلون ۶- رس .....
۲۷	شکل ۱۸-۲. تهیه نانو کامپوزیت پلیمر- رس به روش ذوب مستقیم .....
۲۹	شکل ۱۹-۲. تصویر شماتیک از یک مخلوط کن درون کار .....
۲۹	شکل ۲۰-۲. تصویری از دستگاه قالبگیری تزریقی .....
۳۰	



- شکل ۲-۲۱. تصویری از یک اکسترودر ..... ۳۰
- شکل ۲-۲۲. منحنی تنش - کرنش پلی پروپیلن (PPC0) و نانو کامپوزیت حاوی ۳ درصد رس (PPC3) ..... ۳۲
- شکل ۲-۲۳. تأثیر مقدار رس بر (a) مدول کششی و (b) استحکام کششی نانو کامپوزیت های پلی پروپیلن- رس ..... ۳۲
- شکل ۲-۲۴. منحنی های مربوط به رفتار مکانیکی دینامیکی نانو کامپوزیت های پلی پروپیلن- رس
- (a) مدول الاستیک ( $G'$ )، (b) مدول ویسکوز ( $G''$ ) و (c) فاکتور اتلاف ( $\tan \delta$ ) ..... ۳۴
- شکل ۲-۲۵. منحنی های TGA مربوط به پلی کاپرولاکتون و نانو کامپوزیت های حاوی ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی
- مونت موریلونیت ..... ۳۶
- شکل ۲-۲۶. منحنی های TGA مربوط به پلی استیرن (PS) و نانو کامپوزیت های پلی استیرن ..... ۳۷
- شکل ۲-۲۷. منحنی های TGA مربوط به پلی پروپیلن (PP) و نانو کامپوزیت PP-2%Clay ..... ۳۷
- شکل ۲-۲۸. مدل نیلسن برای نشان دادن مسیر نفوذ گاز از میان نانو کامپوزیت پلیمر- رس ..... ۳۸
- شکل ۲-۲۹. نرخ نفوذ اکسیژن به درون نانو کامپوزیت پلی لاکتیک اسید- رس بر حسب درصد رس ..... ۳۸
- شکل ۲-۳۰. وابستگی دمایی ضریب هدایت الکتریکی برای مونت موریلونیت لیتیومی (Mont-Li) و نانو کامپوزیت
- پلی اتیلن اکساید-مونت موریلونیت لیتیومی (Mont-Li/PEO) ..... ۳۹
- شکل ۲-۳۱. طیف مربوط به عبور امواج نور مرئی و فرا بنفش برای پلی وینیل الکل و نانو کامپوزیت های آن
- با ۴ و ۱۰ درصد وزنی مونت موریلونیت ..... ۴۰
- شکل ۲-۳۲. مقایسه میزان زیست تخریب پذیری پلی لاکتیک اسید و نانو کامپوزیت حاوی ۴ درصد رس ..... ۴۰
- شکل ۲-۳۳. تشکیل باندهای هیدروژنی در نانو کامپوزیت نایلون ۶- مونت موریلونیت ..... ۴۱
- شکل ۲-۳۴. تشکیل باندهای هیدروژنی در نانو کامپوزیت پلی بوتیلن سوکسینات- رس ..... ۴۲
- شکل ۲-۳۵. تشکیل باند کووالانت بین پلی آمیک اسید و لایه های رسی ..... ۴۲
- شکل ۲-۳۶. الگوهای XRD و تصاویر TEM مربوط به نانو کامپوزیت های پلی پروپیلن حاوی ۲، ۴ و ۷/۵ درصد رس ..... ۴۴
- شکل ۲-۳۷. ساختار شیمیایی پلی پروپیلن و پلیمریزاسیون مونومر پروپیلن ..... ۴۵
- شکل ۲-۳۸. ساختار زنجیره پلی پروپیلن (a) ایزوتاکتیک، (b) آتاکتیک ..... ۴۶
- شکل ۲-۳۹. نقش گروه های مالئیک انیدرید در ایجاد ساختارهای بین لایه ای و ورقه ورقه شده ..... ۴۷

## فصل سوم : مواد و روش تحقیق ..... ۴۸

- شکل ۳-۱. ساختار شیمیایی پلی پروپیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید ..... ۵۰
- شکل ۳-۲. فلوجارت تهیه رس اصلاح شده با عوامل اصلاح کننده آلی ..... ۵۳
- شکل ۳-۳. دستگاه مخلوط کن داخلی هاگ ..... ۵۵
- شکل ۳-۴. دستگاه پرس گرم ..... ۵۵
- شکل ۳-۵. دستگاه پانچ مورد استفاده ..... ۵۵
- شکل ۳-۶. ابعاد استاندارد نمونه های تست کشش طبق استاندارد ISO 527 ..... ۵۶
- شکل ۳-۷. نمونه های استاندارد و دستگاه تست کشش مورد استفاده ..... ۵۶
- شکل ۳-۸. ابعاد استاندارد نمونه های تست ضربه طبق استاندارد ASTM D256 ..... ۵۷
- شکل ۳-۹. نمونه های استاندارد و دستگاه تست ضربه مورد استفاده ..... ۵۷

## فصل چهارم : نتایج و بحث ..... ۵۹

- شکل ۴-۱. مقایسه طیف FT-IR برای (a) مونت موریلونیت، (b) اکتا دسیل آمین، (c) مونت موریلونیت اصلاح شده با اکتا دسیل آمین ..... ۶۳
- شکل ۴-۲. مقایسه طیف FT-IR برای (a) مونت موریلونیت، (b) دو دسیل دی متیل اتیل آمونیوم برومید، (c) مونت موریلونیت اصلاح شده با دو دسیل دی متیل اتیل آمونیوم برومید ..... ۶۴
- شکل ۴-۳. الگوهای XRD مربوط به (a) مونت موریلونیت، (b) مونت موریلونیت اصلاح شده با اکتا دسیل آمونیوم کلراید و (c) مونت موریلونیت اصلاح شده با دو دسیل دی متیل اتیل آمونیوم برومید ..... ۶۵
- شکل ۴-۴. تصاویر SEM مربوط به (a) مونت موریلونیت، (b) مونت موریلونیت اصلاح شده با اکتا دسیل آمونیوم کلراید و (c) مونت موریلونیت اصلاح شده با دو دسیل دی متیل اتیل آمونیوم برومید ..... ۶۷
- شکل ۴-۵. اثرات فاکتورهای کنترلی بر روی متوسط استحکام کششی ..... ۷۱
- شکل ۴-۶. اثرات فاکتورهای کنترلی بر روی  $SN_L$  حاصل از نتایج آزمون کشش ..... ۷۱
- شکل ۴-۷. درصد تأثیر فاکتورهای مختلف (A: دمای اختلاط، B: نرخ اختلاط، C: زمان اختلاط و D: نوع رس) بر استحکام کششی نمونه های ساخته شده ..... ۷۲

- شکل ۴-۸. اثرات فاکتورهای کنترلی بر روی متوسط استحکام ضربه ای ..... ۷۴
- شکل ۴-۹. اثرات فاکتورهای کنترلی بر روی  $SN_L$  حاصل از نتایج تست ضربه ..... ۷۴
- شکل ۴-۱۰. درصد تأثیر فاکتورهای مختلف (A: دمای اختلاط، B: نرخ اختلاط، C: زمان اختلاط و D: نوع رس) بر مقاومت به ضربه نمونه های ساخته شده ..... ۷۵
- شکل ۴-۱۱. تغییرات گشتاور ایجاد شده بر حسب زمان اختلاط برای پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت های آن در مخلوط کن داخلی هاگ ..... ۷۶
- شکل ۴-۱۲. الگوهای پراش پرتو ایکس پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت های آن ..... ۷۸
- شکل ۴-۱۳. مقایسه طیف FT-IR برای (a) PP، (b) مونت موریلونیت اصلاح شده با ODAC و (c) N5 ..... ۸۰
- شکل ۴-۱۴. تصاویر SEM مربوط به ریزساختار نمونه های (a) PP، (b) N1، (c) N3، (d) N5 و (e) N7 ..... ۸۲
- شکل ۴-۱۵. منحنی های تنش- کرنش پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت های پلی پروپیلن- مونت موریلونیت در نرخ کرنش ۱۰ mm/min ..... ۸۵
- شکل ۴-۱۶. تأثیر نرخ کرنش بر استحکام کششی نمونه PP ..... ۸۶
- شکل ۴-۱۷. تأثیر نرخ کرنش بر استحکام کششی نمونه N1 ..... ۸۶
- شکل ۴-۱۸. تأثیر نرخ کرنش بر استحکام کششی نمونه N3 ..... ۸۶
- شکل ۴-۱۹. تأثیر نرخ کرنش بر استحکام کششی نمونه N5 ..... ۸۶
- شکل ۴-۲۰. تأثیر نرخ کرنش بر استحکام کششی نمونه N7 ..... ۸۷
- شکل ۴-۲۱. تأثیر درصد رس بر استحکام کششی نمونه ها در نرخ های کرنش متفاوت ..... ۸۷
- شکل ۴-۲۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست نمونه PP ..... ۸۸
- شکل ۴-۲۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست نمونه N1 ..... ۸۹
- شکل ۴-۲۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست نمونه N3 ..... ۸۹
- شکل ۴-۲۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست نمونه N5 ..... ۸۹
- شکل ۴-۲۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست نمونه N7 ..... ۹۰
- شکل ۴-۲۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نواحی تغییر فرم پلاستیک یافته در سطح مقطع شکست نمونه N3 ..... ۹۰

شکل ۴-۲۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نواحی تغییر فرم پلاستیک یافته در سطح مقطع شکست

۹۰ ..... نمونه N5

شکل ۴-۲۹. تغییرات (a) مدول الاستیک ( $E'$ )، (b) مدول ویسکوز ( $E''$ ) و (c) فاکتور اتلاف ( $\tan\delta$ ) بر حسب دما برای

۹۳ ..... پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت های پلی پروپیلن - رس

شکل ۴-۳۰. تغییرات دمای انتقال شیشه ای برای پلی پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت های

۹۴ ..... پلی پروپیلن - مونت موریلونیت

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
<b>فصل دوم : مروری بر منابع مطالعاتی</b>	۳
جدول ۱-۲. خواص مکانیکی برخی از کامپوزیت های زمینه سرامیکی (CMCs).....	۶
جدول ۲-۲. خواص مکانیکی برخی از کامپوزیت های زمینه فلزی (MMCs).....	۷
جدول ۳-۲. خواص مکانیکی برخی از کامپوزیت های زمینه پلیمری (PMCs).....	۷
جدول ۴-۲. تقسیم بندی انواع کانی های رسی.....	۱۷
جدول ۵-۲. خواص مکانیکی برخی نانو کامپوزیت های نایلون ۶ تقویت شده با مونت موریلونیت.....	۳۱
جدول ۶-۲. مقایسه HDT پلی پروپیلن خالص با نانو کامپوزیت های آن.....	۳۵
<b>فصل سوم : مواد و روش تحقیق</b>	۴۸
جدول ۱-۳. برخی از مشخصات پلی پروپیلن مورد استفاده.....	۴۸
جدول ۲-۳. مشخصات اصلاح کننده های مورد استفاده.....	۴۹
جدول ۳-۳. آرایه و L جهت طراحی آزمایش تاگچی شامل ۹ آزمون از فاکتورهای A، B، C و D در سطوح ۱، ۲ و ۳. ۵۰	۵۰
جدول ۴-۳. فاکتورها و سطوح انتخاب شده برای آنها.....	۵۱
جدول ۵-۳. شرح هر یک از آزمایش های ۹ گانه طراحی شده به روش تاگچی.....	۵۱
جدول ۶-۳. مشخصات نمونه های ساخته شده در شرایط بهینه.....	۵۲
<b>فصل چهارم : نتایج و بحث</b>	۵۹
جدول ۱-۴. نتایج آنالیز ICP برای آب مقطر مورد استفاده و محلول حاصل از اصلاح رس توسط اکتا دسیل آمونیوم کلراید (ODAC).....	۶۰
جدول ۲-۴. نتایج آنالیز ICP برای آب مقطر مورد استفاده و محلول حاصل از اصلاح رس توسط دو دسیل دی متیل ایتیل آمونیوم برومید (DDEAB).....	۶۱
جدول ۳-۴. موقعیت پیک (۰۰۱) و فاصله بین این صفحات در رس های مختلف با توجه به الگوهای پراش پرتو X.....	۶۶

- جدول ۴-۴. نتایج استحکام کششی نمونه های ساخته شده به روش تاگوچی بر حسب MPa ..... ۶۸
- جدول ۴-۵. نتایج آنالیز واریانس فاکتورهای کنترلی بر اساس نتایج آزمون کشش نمونه های طراحی شده تاگوچی ..... ۷۲
- جدول ۴-۶. نتایج مقاومت به ضربه نمونه های طراحی شده به روش تاگوچی بر حسب J/m ..... ۷۳
- جدول ۴-۷. نتایج آنالیز واریانس فاکتورهای کنترلی بر اساس نتایج آزمون ضربه نمونه های طراحی شده تاگوچی ..... ۷۵
- جدول ۴-۸. مقدار  $K_{\beta}$  برای نمونه های مختلف ..... ۷۸
- جدول ۴-۹. نتایج استحکام کششی نمونه های ساخته شده در شرایط بهینه بر حسب MPa ..... ۸۴
- جدول ۴-۱۰. نتایج مقاومت به ضربه نمونه های ساخته شده در شرایط بهینه بر حسب J/m ..... ۹۱

## فصل اول

### مقدمه

تحولات ناشی از کاربرد مواد پلیمری طی دهه‌های اخیر در تولید محصولات مختلف، آنچنان اهمیت یافته است که کاربردهای فراوانی را به خود اختصاص داده است. نقش مواد و مصنوعات پلیمری در برطرف کردن نیازهای اساسی جامعه کاملاً مشهود است و به دلیل همین گستردگی مصرف و تنوع است که در قرن اخیر ضریب رشد بسیار بالایی را به خود اختصاص داده و تحولی در زندگی انسان معاصر، خصوصاً جوامع توسعه یافته، ایجاد نموده است. پلیمرها با توجه به ویژگی‌ها و تنوعی که دارند در بسیاری از کاربردها از جمله در صنایع غذایی، الکترونیک، خودروسازی، نظامی و هوافضا بطور وسیع استفاده می‌شوند. مهمترین ویژگی‌هایی که باعث توسعه این مواد گشته، نسبت مقاومت به وزن و سختی به وزن بالا، پایداری ابعادی مناسب، دانسیته کم، کارآیی مکانیکی خوب و مقاومت شیمیایی عالی مواد پلیمری است. پلیمرها را معمولاً بصورت خالص استفاده نمی‌کنند و عموماً آنها را توسط مواد دیگر تقویت می‌کنند. به همین علت بحث تقویت پلیمرها بسیار حائز اهمیت است و مطالعات گسترده‌ای برای بررسی تأثیر مواد مختلف به عنوان عامل تقویت کننده پلیمرها، نظیر الیاف شیشه‌ای، الیاف کربنی، پودرهای فلزی و ذرات مختلف سرامیکی نظیر رس‌ها، در حال انجام است.

بحث نانو کامپوزیت های پلیمر- رس نخستین بار توسط محققین شرکت تویوتا ژاپن در سال ۱۹۹۲ میلادی مطرح شد و آنها توانستند نانو کامپوزیت نایلون ۶- مونت موریلونیت را به روش پلیمریزاسیون درجا تهیه کنند. مطالعات نشان می دهد که افزودن رس با ابعاد نانومتری به پلیمر می تواند سبب افزایش مدول، افزایش استحکام، افزایش مقاومت حرارتی، کاهش نفوذپذیری گاز، کاهش اشتعال پذیری و افزایش قابلیت زیست تخریبی پلیمرهای زیست تخریب پذیر گردد. در چند سال اخیر مطالعات گسترده و وسیعی بر روی نانو کامپوزیت های پلیمر- رس صورت گرفته و تحقیقات زیادی در مورد آنها نیز در حال انجام می باشد که از آن جمله می توان به نانو کامپوزیت های پلی پروپیلن- مونت موریلونیت اشاره کرد.

هدف از تحقیق حاضر ساخت نانو کامپوزیت پلیمر- رس با زمینه پلی پروپیلن به روش ذوبی و بررسی تأثیر پارامترهای فرآیند ساخت نظیر دما، نرخ و زمان اختلاط و نیز بررسی خواص مکانیکی این نانو کامپوزیت ها است. به این منظور ابتدا عملیات اصلاح رس با استفاده از عوامل آلی انجام شد. سپس با توجه به زیاد بودن پارامترهای فرآیند ساخت و سطوح آنها و به منظور کاهش تعداد آزمایشات از روش طراحی آزمایش تاگوجی برای تهیه آمیزه های نانو کامپوزیتی استفاده شد. از آمیزه های تهیه شده نمونه های استاندارد کشش و ضربه ساخته شد و بر اساس نتایج حاصله و به کمک آنالیز واریانس، شرایط بهینه تعیین گردید. سپس نمونه سازی در شرایط بهینه انجام گرفت و آزمون های مکانیکی نظیر آزمون کشش، آزمون ضربه و آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی بر روی نمونه ها انجام شد. همچنین به منظور بررسی نوع و ساختار نانو کامپوزیت ها از الگوهای پراش پرتو ایکس و تصاویر SEM استفاده گردید.

نتایج این تحقیق نشان می دهد که کاتیون های آلی در بین لایه های رس قرار گرفته اند و عملیات اصلاح رس با موفقیت انجام شده است. همچنین با تعیین شرایط بهینه دیده می شود که نمونه های ساخته شده در این شرایط استحکام، مدول و مقاومت به ضربه بیشتری نسبت به پلی پروپیلن خالص دارند. بررسی ریز ساختاری نمونه ها و الگوهای پراش پرتو ایکس نیز نشان می دهد که ساختار نانو کامپوزیت ها مخلوطی از ساختارهای ورقه ورقه شده و بین لایه ای است و با افزایش درصد رس نسبت ساختار بین لایه ای به ساختار ورقه ورقه شده افزایش می یابد. بررسی سطح مقطع شکست نمونه ها نیز نشان می دهد که شکست در این نمونه ها عمدتاً از نوع شکست ترد است ولی در برخی قسمت ها تغییر فرم پلاستیک نیز دیده می شود.



## فصل دوم

### مروری بر منابع مطالعاتی

#### ۲-۱- نانوتکنولوژی

با آنکه واژه نانوتکنولوژی نسبتاً جدید می باشد، اما مواد و ساختارهای با ابعاد نانومتری قدمتی طولانی دارند. در حقیقت، اینگونه ساختارها در طول حیات انسان در زمین وجود داشته اند و مشخص نیست که انسان از چه زمانی شروع به ساخت و یا استفاده از مواد نانو ساینز نموده است. وجود مواد با اندازه نانومتری و ساختارهای نانو در برخی آثار هنری به جا مانده از زمان های دور نشان دهنده آنست که انسان دانسته یا ندانسته از این تکنولوژی سود می برده است. امروزه، انقلاب نانوتکنولوژی باعث تحول در تمام عرصه ها شده و سرانجام تمام ابعاد زندگی ما را تحت تأثیر قرار خواهد داد. نانوتکنولوژی به سرعت در بسیاری از جبهه ها در حال پیشرفت است و به نظرمی رسد سریعاً پویایی برخی از بزرگترین صنایع ما، از فناوری اطلاعات تا تولید انرژی و هوافضا را تحت تأثیر قرار دهد [۱].

تعاریف ارائه شده از نانوتکنولوژی به اندازه کاربردهای آن فراوان هستند. موسسه ملی پیشگامی نانوتکنولوژی در آمریکا نانوتکنولوژی را، "توسعه تحقیقات و فناوری در سطوح اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی با طول تقریبی از یک تا صد نانومتر، با هدف فراهم آوردن شناخت اصولی از پدیده ها و

مواد در مقیاس نانو به منظور ایجاد و استفاده از ساختارها، قطعات و سیستم هایی که بخاطر اندازه کوچک یا متوسط خود دارای خواص و عملکردهای جدیدی هستند<sup>۱</sup>، تعریف می کند [۱].

از آنجاییکه نانوتکنولوژی ما را قادر به ساخت تولیداتی سبک تر، سریع تر، هوشمند تر، ایمن تر و پاک تر می سازد، بنابراین در حوزه های گوناگونی از جمله ذخیره و توزیع انرژی، هوافضا، صنایع ماشین سازی، پزشکی، کشاورزی و الکترونیک کاربرد خواهد داشت. امروزه در ساخت مواد کامپوزیتی، پوشش ها، کاتالیزورها و ابزار آلات از تکنولوژی نانو استفاده می شود. نانوتکنولوژی امکان ایجاد مواد کامپوزیتی مستحکم تر و سبک تر را بوجود می آورد و یا خواص جدیدی نظیر هدایت الکتریکی، مقاومت بالا در برابر مواد شیمیایی و حرارت، امکان بهبود بازیافت و یا افزایش مقاومت در برابر عبور مایعات و گازها را به آنها می بخشد. بسیاری از خواص فوق در نانو کامپوزیت های کنونی قابل حصول هستند و در بازارهای ویژه ای نظیر استفاده از نانو کامپوزیت های سبک وزن در صنعت اتومبیل سازی و صنعت هوانوردی باعث رشد قابل ملاحظه ای در آنها شده است. تولید نانولوله ها<sup>۲</sup>، فولرین ها<sup>۳</sup> و نانوذرات<sup>۴</sup> در واقع فناوری های کلیدی در نانوتکنولوژی و توسعه حوزه های تحت تأثیر این تکنولوژی محسوب می شوند [۱].

## ۲-۲- مواد کامپوزیت

در مورد یک ماده کامپوزیتی تعاریف مختلفی وجود دارد ولی به طور معمول به ماده ای که از دو یا چند فاز با خواص فیزیکی و یا شیمیایی مختلف برای رسیدن به خواص مطلوب تشکیل شده باشد، بطوریکه این خواص از خواص اجزاء سازنده آن ماده بهتر و مطلوبتر باشد، کامپوزیت اطلاق می گردد [۲].

اصولاً در کامپوزیت ها با حداقل دو فاز مختلف مواجه هستیم که یکی فاز اصلی است و معمولاً فاز پیوسته می باشد و دیگری فاز ثانویه یا فاز ناپیوسته است که به عنوان فاز تقویت کننده در کامپوزیت عمل می کند. ماتریس<sup>۴</sup> یا زمینه در واقع فاز اصلی یک بدنه کامپوزیتی محسوب می شود. این فاز می تواند فاز دوم را در جهت تعیین شده برای پذیرش نیرو نگهداری کرده، بخشی از نیروی وارده به بدنه را به آن انتقال دهد و نیز تا حدودی از اکسیداسیون فاز دوم جلوگیری کند [۲].

<sup>۱</sup> -Nanotubes

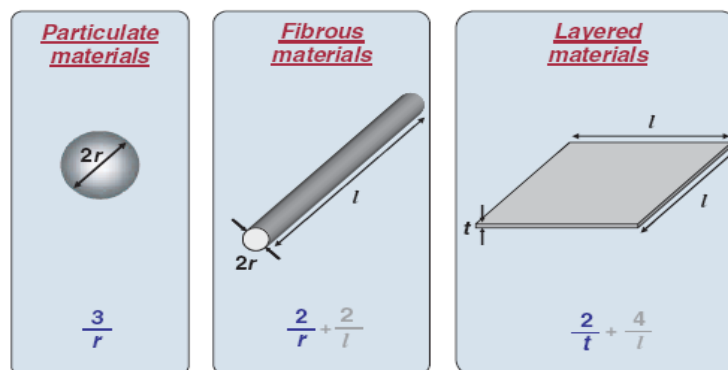
<sup>۲</sup> -Fullerenes

<sup>۳</sup> -Nanoparticles

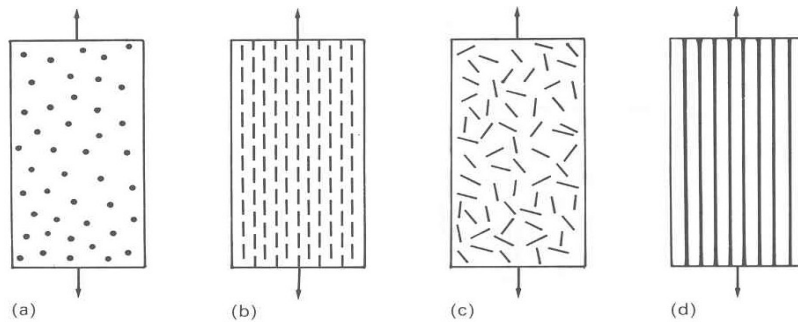
<sup>۴</sup> -Matrix

کامپوزیت ها را از نظر اندازه فاز ثانویه به سه دسته ماکرو کامپوزیت ها، میکرو کامپوزیت ها و نانو کامپوزیت ها تقسیم بندی می کنند. ماکرو کامپوزیت ها، کامپوزیت هایی هستند که فاز دوم در آنها با چشم قابل مشاهده می باشد. میکرو کامپوزیت ها، کامپوزیت هایی هستند که فاز دوم در آنها دارای ابعاد میکرونی است و با میکروسکوپ قابل مشاهده است. نانو کامپوزیت ها نیز کامپوزیت هایی هستند که فاز دوم در آنها دارای ابعاد نانومتری است و با میکروسکوپ های خیلی قوی قابل مشاهده هستند [۲].

هندسۀ فاز تقویت کننده یکی از پارامترهای اصلی در تعیین اثرات آن است. به عبارت دیگر خواص مکانیکی و عملکرد کامپوزیت ها علاوه بر خواص زمینه تابعی از شکل و ابعاد فاز تقویت کننده نیز می باشد. تقویت کننده ها معمولاً به شکل های ذره ای، الیافی، ویسکر یا صفحه ای وجود دارند. همچنین تغییر ابعاد فاز تقویت کننده از میکرو به نانو باعث تغییراتی در خواص فیزیکی و مکانیکی آنها می شود [۲]. معمولاً برای یک حجم معین با کوچک شدن اندازه ذرات، سطح مخصوص افزایش می یابد به همین دلیل مواد نانو سائز سطح مخصوص زیادی برای یک حجم معین دارند [۳]. هندسه برخی از تقویت کننده های متداول و نسبت سطح مخصوص به حجم نسبی شان در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. با توجه به این شکل مشاهده می شود که سطح مخصوص در مورد تقویت کننده های به شکل ذره ای و الیافی، متناسب با قطر این تقویت کننده ها است. همچنین در مورد تقویت کننده های به شکل صفحه ای و الیافی با ابعاد نانومتر، عموماً قسمت اول رابطه معرف نسبت سطح مخصوص به حجم است و قسمت دوم تأثیر بسیار کمتری دارد که قابل صرف نظر کردن می باشد [۴]. در شکل ۲-۲ نیز ساختار چند نمونه از کامپوزیت ها با تقوت کننده های مختلف نشان داده شده است [۲].



شکل ۱-۲. هندسه برخی تقویت کننده های متداول و نسبت سطح مخصوص به حجم برای آنها [۴].



شکل ۲-۲. انواع کامپوزیت ها با تقویت کننده هایی به شکل (a) ذره ای، (b) الیاف ناپیوسته هم جهت،

(c) الیاف ناپیوسته با توزیع راندموم، (d) الیاف پیوسته [۲].

### ۱-۲-۲-۱- تقسیم بندی کامپوزیت ها

کامپوزیت ها را بر اساس جنس زمینه به سه دسته کامپوزیت های زمینه سرامیکی<sup>۱</sup> (CMCs)، کامپوزیت های زمینه فلزی<sup>۲</sup> (MMCs) و کامپوزیت های زمینه پلیمری<sup>۳</sup> (PMCs) تقسیم می کنند [۲].

### ۱-۱-۲-۲- کامپوزیت های زمینه سرامیکی (CMCs)

سرامیک ها با آنکه استحکام و سختی بالایی دارند اما ترد می باشند و همین عامل سبب شده تا تلاش هایی برای رفع این مشکل صورت پذیرد. یکی از راه های افزایش چقرمگی و کاهش تردی مواد سرامیکی آن است که آنها را توسط یک فاز دیگر تقویت کرده و کامپوزیت هایی با زمینه سرامیکی تولید کنند. جدول ۱-۲ خواص مکانیکی برخی از کامپوزیت های زمینه سرامیکی را نشان می دهد [۲].

جدول ۱-۲. خواص مکانیکی برخی از کامپوزیت های زمینه سرامیکی (CMCs) [۲].

	Young's modulus (GPa)	Strength (MPa)	Toughness $K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )
Alumina (99% purity)	340	300	4.5
Alumina + 25%SiC whiskers	390	900	8.0
Borosilicate glass (Pyrex)		70	0.7
Pyrex + 40%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CF <sup>a</sup>		305	3.7
LAS <sup>b</sup> glass-ceramic	86	160	1.1
LAS + 50%SiC CF	135	640	17.0
Mullite		244	2.8
Mullite + 20%SiC whiskers		452	4.4

<sup>a</sup>CF is continuous fibres

<sup>b</sup>LAS is lithiumaluminosilicate

<sup>1</sup> -Ceramic matrix composites

<sup>2</sup> -Metal matrix composites

<sup>3</sup> -Polymer matrix composites