

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۲	۱- مقدمه:
۵	۲- تئوری و مروری بر کارهای انجام شده.....
۵	۲-۱- پلی آمیدها
۶	۲-۱-۱- پلی آمیدهای طبیعی.....
۶	۲-۱-۲- پلی آمیدهای سنتزی
۷	۲-۱-۳- روشهای ساخت پلی آمیدها:
۸	۲-۱-۴- روش نامگذاری پلی آمیدهای آلیفاتیک
۹	۲-۱-۵- نایلون ۶:
۹	۲-۱-۶- پلیمرزاسیون حلقه گشا تحت فشار بخار آب یا هیدرولیتیکی:
۱۱	۲-۱-۷- پلیمرزاسیون حلقه گشای آنیونی:
۱۱	۲-۱-۸- بلورینگی:
۱۳	۲-۲- نانوذرات کربنی:
۱۳	۲-۲-۱- الماس:
۱۴	۲-۲-۲- گرافیت:
۱۴	۲-۲-۳- فولرین:
۱۵	۲-۲-۴- نانولوله های کربن:
۱۶	۲-۲-۵- خالص سازی نانولوله ها:
۱۷	۲-۲-۶- عامل دار کردن نانولوله ها:
۱۷	۲-۳- نانو کامپوزیت های پلیمری:
۱۸	۲-۳-۱- تاریخچه ای از نانو تکنولوژی:
۱۹	۲-۳-۲- نانو کامپوزیت CNT/Nylon 6:
۱۹	۲-۳-۳- بهبود خواص نایلون ۶ به کمک CNT:
۲۱	۲-۳-۴- روشهای ساخت نانو کامپوزیت بر پایه CNT:

- ۲۲-۴-۲ ساخت نانو کامپوزیت CNT/Nylon6 به روش اختلاط مذاب..... ۲۲
- ۲۲-۴-۲-۱ عامل دار کردن و خالص سازی MWCNT..... ۲۲
- ۲۳-۴-۲ روش ساخت نانو کامپوزیت CNT/Nylon6..... ۲۳
- ۲۳-۴-۲-۳ آنالیز تصویری نمونه ها..... ۲۳
- ۲۵-۴-۲-۴ بررسی خواص مکانیکی..... ۲۵
- ۲۹-۵-۲ ساخت نانو کامپوزیت CNT/Nylon6 به روش محلولی..... ۲۹
- ۲۹-۵-۲-۱ دستگاه الکتروریسندگی..... ۲۹
- ۳۱-۵-۲-۲ آنالیز تصویری نمونه ها..... ۳۱
- ۳۳-۵-۲-۳ خواص الکتریکی..... ۳۳
- ۳۵-۶-۲ ساخت نانو کامپوزیت SWCNT/Nylon6 به روش پلیمریزاسیون درجا (آبکافتی)..... ۳۵
- ۳۵-۶-۲-۱ روش ساخت نانو کامپوزیت SWCNT/Nylon6..... ۳۵
- ۳۵-۶-۲-۲ عامل دار کردن SWCNT با گروه آمیدی..... ۳۵
- ۳۶-۶-۲-۳ تعیین غلظت کربوکسیلیک اسید در نانولوله ها با تیتراسیون..... ۳۶
- ۳۶-۶-۲-۴ بررسی خواص مکانیکی..... ۳۶
- ۳۸-۶-۲-۵ آنالیز تصویری نمونه ها..... ۳۸
- ۳۹-۷-۲ ساخت نانو کامپوزیت MWCNT/Nylon6 به روش پلیمریزاسیون درجا (آب کافتی)..... ۳۹
- ۴۰-۷-۲-۱ روش ساخت نانو کامپوزیت MWCNT/Nylon6..... ۴۰
- ۴۱-۷-۲-۲ عامل دار کردن MWCNT با گروه اسیدی..... ۴۱
- ۴۱-۷-۲-۳ آنالیز تصویری نمونه ها..... ۴۱
- ۴۲-۷-۲-۴ آنالیز حرارتی نانو کامپوزیت ها..... ۴۲
- ۴۲-۷-۲-۵ خواص الکتریکی..... ۴۲
- ۴۳-۷-۲-۶ نقطه ذوب و بلورشناسی نایلون ۶ و کامپوزیت های آن..... ۴۳
- ۴۴-۸-۲ ساخت نانو کامپوزیت MWCNT/Nylon6 به روش پلیمریزاسیون درجا (آنیونی)..... ۴۴
- ۴۵-۸-۲-۱ روش ساخت نانو کامپوزیت MWCNT/Nylon6..... ۴۵
- ۴۶-۸-۲-۲ آنالیز طیف سنجی..... ۴۶
- ۴۷-۸-۲-۳ آنالیز حرارتی (TGA)..... ۴۷
- ۴۸-۸-۲-۴ آنالیز تصویری نمونه ها..... ۴۸
- ۵۱-۳ مواد اولیه، تجهیزات و آزمونهای استفاده شده..... ۵۱

۵۱	۱-۳- مواد
۵۲	۲-۳- روش ساخت نانو کامپوزیت
۵۴	۱-۲-۳- شکل دهی نهایی
۵۴	۲-۲-۳- کدگذاری نمونه ها
۵۵	۳-۳- تجهیزات مورد استفاده
۵۵	۱-۳-۳- دستگاه قالبگیری فشاری
۵۶	۴-۳- آزمون ها
۵۶	۱-۴-۳- XRD
۵۶	۲-۴-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۷	۳-۴-۳- انتقال فوریه مادون قرمز
۵۷	۴-۴-۳- گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC)
۵۸	۵-۴-۳- تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA)
۵۸	۶-۴-۳- آنالیز حرارتی دینامیکی - مکانیکی (DMTA)
۵۹	۷-۴-۳- آزمون اندازه گیری مقاومت الکتریکی حجمی
۶۰	۴- نتایج و بحث
۶۰	۱-۴- عامل دار کردن نانولوله ها
۶۰	۱-۱-۴- کربوکسیله کردن نانولوله ها :
۶۱	۲-۱-۴- عامل دار کردن نانولوله ها با TDI :
۶۱	۲-۴- تحلیل طیف های FTIR و TGA
۶۴	۳-۴- تست SEM :
۶۴	۱-۳-۴- تصاویر SEM نمونه های حاوی نانولوله های عامل دار شده با TDI :
۶۶	۲-۳-۴- تصاویر SEM نمونه های حاوی نانولوله های خالص :
۶۹	۳-۳-۴- تصاویر SEM نمونه های حاوی نانولوله های کربوکسیله شده :
۷۲	۴-۴- خواص الکتریکی
۷۳	۵-۴- تست XRD
۷۴	۱-۵-۴- بررسی آزمون WAXS
۷۷	۶-۴- بررسی تست DSC

۷-۴- آنالیز حرارتی دینامیکی - مکانیکی (DMTA) ۸۰

۵- نتیجه گیری و پیشنهادات ۸۳

منابع: ۸۶

چکیده

از مهمترین انواع نایلون‌ها، پلی‌آمید ۶ می‌باشد. پلی‌آمید ۶ پلیمری قطبی است که قسمت اصلی و مهم زنجیرهای این پلیمر از گروه‌های آمیدی تشکیل شده است. این پلیمر یک پلیمر گرمانرم می‌باشد که به عنوان یک پلاستیک مهندسی استفاده می‌شود. این پلیمر دارای خواص مناسبی می‌باشد که می‌توان به استحکام و مدول بالا، مقاومت سایش، پایداری شیمیایی و چقرمگی بالای آن اشاره کرد. پلی‌آمید ۶ یک پلیمر نیمه بلوری است که ساختار بلوری آن‌ها از دو فاز α و γ تشکیل شده است. فاز α از نظر ترمودینامیکی پایدارتر از فاز γ می‌باشد. یکی از بهترین روش‌های ساخت پلی‌آمید ۶، پلیمریزاسیون حلقه‌گشای آنیونی ϵ -کاپرولاکتام می‌باشد که سرعت این واکنش بالا است و توزیع وزن مولکولی پلیمر حاصل از این روش باریک می‌باشد. پلی‌آمید ۶ کاربردهای فراوانی دارد، یکی از کاربردهای این پلیمر انتقال مواد اشتعال‌زای غیرقطبی می‌باشد، به دلیل این که نایلون ۶ پلیمری نارسانا است، تجمع بار الکتریکی روی سطح آن می‌تواند باعث آتش‌سوزی شود. برای حل این مشکل می‌توان از نانولوله‌های کربنی استفاده کرد.

نانولوله‌های کربنی از لوله‌ای کردن صفحات گرافین حاصل می‌شوند. مدول نانولوله‌های کربنی حدود 1000 Gpa و هدایت الکتریکی آن‌ها 10^4 تا 10^7 S/ml می‌باشد. نیروی الکترواستاتیک بین ذرات نانولوله‌های کربنی باعث تجمع آن‌ها می‌شود. این مواد دارای هیبریداسیون SP^2 می‌باشند که این موضوع باعث می‌شود نانولوله‌های کربنی در راستای طولی، هادی جریان الکتریکی باشند این در حالی است که این مواد در جهت قطرشان نارسانا می‌باشند. در صورت اصلاح مناسب نانولوله‌ها افزایش خلوص این مواد و همچنین پخش بهتر نانولوله‌های کربنی درون ماتریس پلیمری را خواهیم داشت. بهبود کلیه خواص در صورتی امکان‌پذیر می‌باشد که توزیع مناسبی از نانولوله‌های کربنی درون ماتریس پلیمری داشته باشیم. در طی فرایند اصلاح نانولوله‌های کربنی می‌بایست کمترین نقص روی سطح نانولوله‌ها ایجاد شود. برای تولید نانوکامپوزیت نایلون ۶- نانولوله‌های کربنی سه روش وجود دارد که شامل روش محلولی، اختلاط مذاب و پلیمریزاسیون درجا می‌باشد. در روش محلولی در زمان تبخیر حلال نانولوله‌های کربنی تجمع پیدا می‌کنند و در روش اختلاط مذاب به دلیل ویسکوزیته بالا پخش مناسبی از نانولوله‌ها درون ماتریس پلیمری نخواهیم داشت. در بین این سه روش، روش پلیمریزاسیون درجا به دلیل برهمکنش بالای بین نانولوله‌ها و ماتریس پلیمری از همه بهتر می‌باشد از مزایای دیگر این روش می‌توان به سرعت واکنش بالا و توزیع وزن مولکولی باریک‌تر این روش اشاره کرد. در سال‌های اخیر کامپوزیت‌هایی که در آن‌ها از نانولوله‌های کربنی برای بهبود هدایت الکتریکی استفاده شده است مورد توجه قرار گرفته‌اند. آستانه نفوذپذیری وابسته به نوع پلیمر، روش ساخت نانوکامپوزیت و نوع نانولوله مورد استفاده بین $0/01$ تا 10 درصد وزنی گزارش شده است. هدف از این پروژه ساخت نانوکامپوزیت نایلون ۶- نانولوله‌های کربنی به روش پلیمریزاسیون درجا به منظور پخش مناسب نانولوله درون ماتریس پلیمری و افزایش هدایت الکتریکی نایلون ۶ می‌باشد که برای رسیدن به این هدف عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی با کمترین نقص روی سطح نانولوله‌ها لازم می‌باشد. نتایج تست SEM نشان داد نانولوله‌های کربوکیسلیله توزیع بهتری درون ماتریس پلیمری دارند این در حالی است که نانولوله‌های TDI شده به دلیل ایجاد واکنش بین گروه ایزوسیانات روی نانولوله‌ها با پلی‌آمید متصل به نانولوله‌ها توزیع مناسبی از نانولوله‌ها درون ماتریس پلیمری دیده نمی‌شود. بهترین خواص الکتریکی در نمونه NC-0.125 مشاهده شد، به دلیل اینکه در این شرایط بهترین توزیع نانولوله‌ها را درون ماتریس نایلون ۶ حاصل می‌شود. با اضافه کردن نانولوله‌ها به ماتریس نایلون ۶، T_C به دمای بالاتر منتقل می‌شود و پیک بلورینگی فاز γ حذف می‌شود.

فصل اول

۱- مقدمه:

پلی آمید ۶^۱ (PA6) یک عضو مهم از خانواده پلی آمیدها و از پرکاربردترین آنها است. پلیمرهای این خانواده در ساختار زنجیر اصلی خود دارای گروه CONH می باشند. این پلیمر که یک ترموپلاستیک مهندسی نیمه بلوری^۲ است، در صنایع مختلف از جمله نساجی، صنایع هوایی، کشاورزی و اتومبیل سازی (بخش های داخلی و خارجی) مورد استفاده قرار می گیرد. از خواص عالی آن می توان به مقاومت سایشی زیاد، مقاومت حرارتی بالا، عایق خوب الکتریسیته و مقاومت در برابر هیدروکربن ها اشاره کرد. با این وجود، کاربردهای مهندسی آن به دلیل شکنندگی در دماهای پایین و حساسیت به شکاف^۳ محدود شده است [۱].

نایلون ۶ پلیمری است که به خاطر داشتن خواصی مانند: مقاومت سایش بالا، مقاومت در برابر حلال های غیر قطبی، محدوده دمای کاربردی بالا و چقرمگی^۴ مناسب جزء دسته پلیمرهای مهندسی قرار گرفته است که اگر در کنار این مزایا بتوان یکسری از معایب این پلیمر را برطرف کرد می توان کاربرد این پلیمر را در صنایع گوناگون گسترش داد. از آن جمله هدایت الکتریکی پایین این پلیمر می باشد و آن را جز مواد نارسانا یا نیمه رسانا قرار داده است، این خصوصیت در بعضی از کاربردها به عنوان یک مشکل به حساب می آید،

¹Polyamide 6

²Semi-crystalline

³Notch sensitivity

⁴Toughening

مثلا در لوله‌های انتقال مواد اشتعال‌زا، هدایت الکتریکی پایین یک مشکل به حساب می‌آید زیرا باعث تجمع بار الکتریکی روی سطح پلیمر می‌شود که این امر می‌تواند در شرایط کاربری ایجاد مشکل کند. از معایب دیگر نایلون ۶ می‌توان به مقاومت حرارتی پایین آن اشاره کرد که در صورتی که این عیب آن بر طرف شود با توجه به مقاومت سایش بالای آن می‌تواند رقیب بسیار جدی برای تفلون به حساب آید. یک راه برای برطرف کردن این معایب افزودن نانولوله‌های کربنی^۱ به نایلون ۶ می‌باشد که با توجه به خصوصیات بسیار مناسب این ماده، می‌توان افزایش چشمگیری در خواص الکتریکی داشت که به طبع آن می‌توان مقاومت الکتریکی نیز کاهش یابد و همچنین با افزودن نانولوله‌های کربنی به نایلون ۶ می‌توان مقاومت حرارتی و خواص مکانیکی نایلون ۶ را بهبود داد.

نانولوله‌های کربنی دارای خواص فیزیکی بسیار بالایی می‌باشند، که تعدادی از خواص فیزیکی عمومی آنها را می‌توان چنین ذکر کرد. نانولوله‌ها دارای قطری در حد یک نانومتر، مدول الاستیسیته^۲ یک تراپاسکال [۲]، استحکام کششی ۲۰۰ گیگاپاسکال (که ۱۰ تا ۳۰ درصد بیشتر از هر ماده دیگر است). استحکام خمشی (میزان تنشی است که در نقطه خمشی ماده اندازه‌گیری می‌شود) نانولوله‌های کربنی به طور متوسط ۱۴/۲ گیگاپاسکال می‌باشد [۳] و استحکام شکست نانولوله‌های کربنی ۱۳ تا ۵۲ گیگاپاسکال می‌باشد [۴].

هدایت حرارتی نانولوله‌های کربنی در جهت محور طولی ممکن است بیشترین مقدار را در بین تمام مواد داشته باشد ولی در جهت عمود بر محورشان هدایت حرارتی بسیار کمتری دارند و حتی در بعضی از موارد در جهت عمود بر محورشان عایق هستند و نانولوله‌های کربنی از نظر خواص حرارتی بسیار شبیه به گرافیت می‌باشند [۵]. نانولوله‌های کربنی از نظر چگالی و دانسیته سبک مثل گرافیت می‌باشند و از نظر سختی، سفت چون فولاد و تیتانیوم می‌باشند. نانولوله‌ها مقاومت خوبی در برابر مواد شیمیایی داشته و از پایداری گرمایی بالایی برخوردار می‌باشند. انتقال الکترون در نانولوله‌ها منحصر به فرد است و به همین دلیل نانولوله‌ها در جهت محور شدیداً رسانا هستند که قابلیت انتقال جریان الکتریکی این مواد 10^4 amp/cm^2 می‌باشد [۶].

اینکه چرا نانولوله‌ها دارای چنین خواص مکانیکی شگفت‌انگیزی هستند به تحقیقات بیشتری نیاز دارد. اما به طور کلی می‌توان گفت بیشتر این خواص بخاطر ساختار شش ضلعی دیواره نانولوله‌ها و ساختار لوله‌ای نانولوله‌های کربنی می‌باشد. با توجه به خواص فوق‌العاده نانولوله‌های کربنی که به آن‌ها اشاره شد، این ماده یکی از بهترین گزینه‌ها برای بهبود خواص نایلون ۶ می‌باشد. البته این امر در صورتی امکان‌پذیر است که پخش مناسبی از نانولوله‌های کربنی را درون ماتریس نایلون ۶ داشته باشیم. در ساخت نانوکامپوزیت‌های^۲ کربن نانولوله-نایلون ۶ معمولاً از نانولوله‌های عامل‌دار شده با گروه‌های مختلف استفاده می‌شود زیرا در ساخت این نانوکامپوزیت‌ها یکی از موارد بسیار مهم و تعیین‌کننده داشتن برهمکنش مناسب بین نانولوله و ماتریس پلیمری می‌باشد که اکثر خواص نانوکامپوزیت‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

^۱Carbon nanotube

^۲nanocomposites

یکی از نکات بسیار مهم در اضافه کردن نانولوله‌ها به ماتریس پلیمری چگونگی پخش این مواد درون ماتریس پلیمر می‌باشد. اکثر خواص حاصل از اضافه کردن نانولوله‌ها به ماتریس پلیمری فقط زمانی حاصل می‌شود که پخش خیلی خوبی از نانولوله‌ها درون ماتریس پلیمر را داشته باشیم، برای بررسی میزان پخش نانولوله‌ها معمولاً از تست‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱ (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) استفاده می‌شود. با توجه به این توضیحات در این پروژه به بررسی روش‌های ساخت نانوکامپوزیت‌های کربن نانولوله-نایلون ۶ و مزایا و معایب هر روش پرداخته‌ایم. در این پروژه ساخت نانوکامپوزیت‌های کربن نانولوله-نایلون ۶ به روش پلیمریزاسیون درجا^۳ انجام شد و تاثیر نانولوله‌ها روی بلورینگی، مورفولوژی و خواص الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت.

هدف اصلی این پروژه بهبود خواص الکتریکی نایلون ۶ با اضافه کردن نانولوله‌های کربنی می‌باشد تا از تجمع بار الکتریکی روی سطح نانولوله جلوگیری شود این امر در لوله‌های انتقال مواد اشتعال زا که در صورت تجمع بار الکتریکی روی سطح نانولوله‌ها خطر آتش سوزی ایجاد می‌کند امری بسیار مهم است. برای پخش مناسب نانولوله‌ها درون ماتریس نایلون ۶، با توجه به این موضوع که نایلون ۶ پلیمری قطبی است بهتر است نانولوله‌ها را عامل دار کرد. در روش عامل دار کردن نانولوله‌ها توجه به این نکته الزامی می‌باشد که برای این کار می‌بایست از روشی استفاده شود که کمترین نقص را روی نانولوله‌ها ایجاد کند زیرا کوچکترین نقص روی نانولوله‌ها خواص الکتریکی این مواد را به شدت کاهش می‌دهد. همچنین در حین فرایند ساخت نانوکامپوزیت‌ها، استفاده از دستگاہی که روی سطح نانولوله‌ها تاثیر می‌گذارد نیز باعث کاهش خواص الکتریکی می‌شود.

¹Transmission electron microscopy

² Scanning electron microscopy

³In Situ Polymerisation

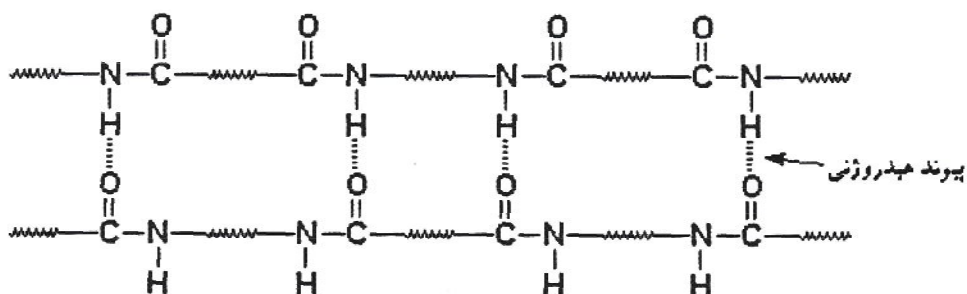
فصل دوم

۲- تئوری و مروری بر کارهای انجام شده

در این قسمت توضیحاتی در مورد پلی آمیدها و نانولوله‌های کربنی و روش‌های ساخت نانوکامپوزیت Nylon6/CNT داده می‌شود، همچنین روش‌های مختلف عامل‌دار کردن نانولوله‌ها نیز در این بخش مورد بررسی قرار می‌گیرد و سپس به بررسی مزایا و معایب هر روش می‌پردازیم. در انتها نیز اهداف پروژه بیان می‌گردد.

۲-۱- پلی آمیدها

این مواد دارای گروه آمیدی به عنوان جزء اصلی زنجیر پلیمر هستند. گروه‌های آمیدی به شدت به یکدیگر علاقه دارند و به یکدیگر می‌چسبند و در اثر کشش به شکل تقریباً خطی در می‌آیند [۱]، که این امر به خاطر ایجاد پیوند هیدروژنی قوی بین گروه‌های آمیدی است که در شکل ۲-۱ نشان داده شده است:



شکل ۲-۱ پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای پلی آمید [۷].

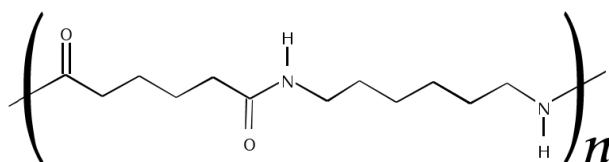
پلی آمیدها مواد نیمه بلوری می باشند و مقاومت سایشی بسیار بالایی دارند که اگر بتوان مقاومت حرارتی آنها را بالا برد از نظر کاربرد می توانند با تفلون رقابت کنند. پلی آمیدها در کل شامل دو دسته طبیعی و سنتزی هستند.

۲-۱-۱- پلی آمیدهای طبیعی

پلی آمیدهای طبیعی مانند: ابریشم، پشم و پروتئین که در طبیعت موجود می باشند.

۲-۱-۲- پلی آمیدهای سنتزی

اولین پلی آمید سنتزی پلی هگزا متیلن آدیپامید می باشد که در سال ۱۹۲۸ توسط شرکت دوپونت^۱ تهیه شد، دوپونت نام این محصول جدید را نایلون ۶،۶ گذاشت. ساختار نایلون ۶،۶ در شکل ۲-۲ آورده شده است:



شکل ۲-۲ ساختار عمومی نایلون ۶،۶

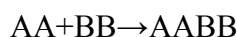
نایلون ۶،۶ از واکنش آدیپیک اسید با هگزا متیلن دی آمین به وجود می آید.

^۱Company Dupont

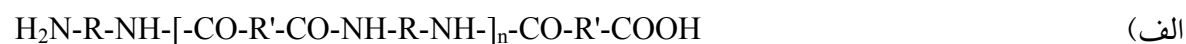
دومین پلی آمید سنتزی پلی کاپرولاکتام بود که اولین بار توسط فاربن در آزمایشگاه سلاک^۱ در سال ۱۹۳۹ ساخته شد و به نام نایلون ۶ به بازار عرضه شد. دمای ذوب نایلون ۶ بین ۲۱۵ تا ۲۲۵ درجه سانتی گراد می باشد. پلی آمیدها حدود ۲۵ درصد تولید الیاف و ۴۰ درصد تولید کل پلاستیک های مهندسی را به خود اختصاص داده است [۷].

۲-۱-۳- روش های ساخت پلی آمیدها:

معمولا سنتز پلیمرها به دو روش کلی انجام می شود. یکی پلیمریزه شدن^۲ مرحله ای یا تراکمی و دیگری پلیمریزه شدن افزایشی. در روش تراکمی، واکنش تراکمی بین مولکول های چند ظرفیتی انجام می گیرد. در این روش برای تولید پلی آمید از تراکم یک دی اسید با یک دی آمین استفاده می شود که آن را به صورت شماتیک به صورت زیر نشان می دهند.



که A نماینده گروه آمین و B نماینده گروه اسید می باشد. پلی آمید خطی از روش تراکمی مونومرهای دو عاملی به دست می آیند و وزن مولکولی آنها با خاتمه دهنده های تک عاملی کنترل می شوند. ولی در روش پلیمریزه شدن افزایشی، مولکول های مونومر با گذشت زمان به زنجیر در حال رشد اضافه می شود. مونومر این روش که برای تولید پلی آمید استفاده می شود لاکتام های حلقوی مانند ε-کاپرولاکتام یا پیرولیدینون می باشد و این دسته را شماتیک به صورت AB نشان می دهند. که اینجا نیز A نماینده گروه آمین و B نماینده گروه اسید می باشد. ساختار کلی پلی آمیدهای خطی نوع الف (AABB و ب) AB در زیر آورده شده است:



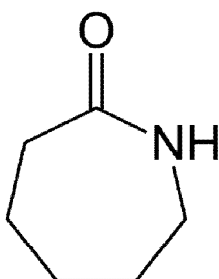
در یک نوع دسته بندی دیگر پلی آمیدها را به دو دسته آروماتیک و آلیفاتیک تقسیم بندی می کنند. در آروماتیک ها که از واکنش تراکمی فتالیک اسید با انواع دی آمین ها به وجود می آیند در ساختار حلقه های آروماتیکی داریم که در آن پیوندهای آمیدی بین دو حلقه آروماتیکی قرار دارند. معروف ترین پلی آمیدی که جزء این دسته می باشد کولار است.

¹Slac library

²Polymerisation

۲-۱-۴- روش نام‌گذاری پلی‌آمیدهای آلیفاتیک

نام‌گذاری پلی‌آمیدهای آلیفاتیک بسته به اینکه جزء کدامیک از گروه‌های AB و AABB باشند فرق می‌کند. برای نام‌گذاری دسته AB از تعداد کربن تشکیل دهنده مونومر استفاده می‌شود. به عنوان مثال وقتی گفته می‌شود نایلون ۶ یعنی مونومر تشکیل دهنده آن از شش اتم کربن ساخته شده است و همانطور که در شکل ۲-۳ آورده شده است مونومر نایلون ۶ یعنی ϵ -کاپرولاکتام^۱ از شش اتم کربن ساخته شده است.



شکل ۲-۳ مونومر ϵ -کاپرولاکتام

برای نام‌گذاری دسته AABB از دو عدد جداگانه استفاده می‌شود که عدد اول بیان‌کننده تعداد اتم گروه دی‌آمین و عدد دوم بیان‌کننده تعداد اتم گروه دی‌اسید می‌باشد. به عنوان مثال وقتی گفته می‌شود نایلون ۶،۱۰ منظور این است که گروه دی‌آمین این نایلون از ۶ اتم کربن و گروه دی‌اسید آن از ۱۰ اتم کربن ساخته شده است.

ویژگی‌ها و خواص پلی‌آمیدهای مختلف در جدول ۲-۱ آورده شده است:

^۱ ϵ -caprolactam

جدول ۱-۲ خواص مکانیکی پلی آمیدهای آلیفاتیک [۷].

پلی آمید	وزن ویژه (g/cm ³)	استحکام کششی (MPa)	مدول کششی (GPa)	مدول خمشی (GPa)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	استحکام ضربه ایزود (kJ/m ²)
۶	۱/۱۳	۷۰	۲/۸	۲/۲	۱۵	۴۵-۶۵
۱۱	۱/۰۳	۳۸	۱/۴	۱/۲	۲۵۰	۱۰۰
۱۲	۱/۰۲	۴۵	۱/۴	-	۲۰۰	۵۰-۲۰۰
۶ و ۶	۱/۱۴	۸۵	۳/۰	۲/۸	۵	۴۰-۶۰
۹ و ۶	۱/۰۸	۷۰	-	۲/۳	۵۰	۳۵
۱۰ و ۶	۱/۰۷	۵۵	۲/۱	-	۷۰	۵۰
۱۲ و ۶	۱/۰۶	۶۱	۲/۱	۲/۳	۱۰	۵۰
۶ و ۴	۱/۱۸	۱۰۰	۲/۳	۳/۰	-	۱۰

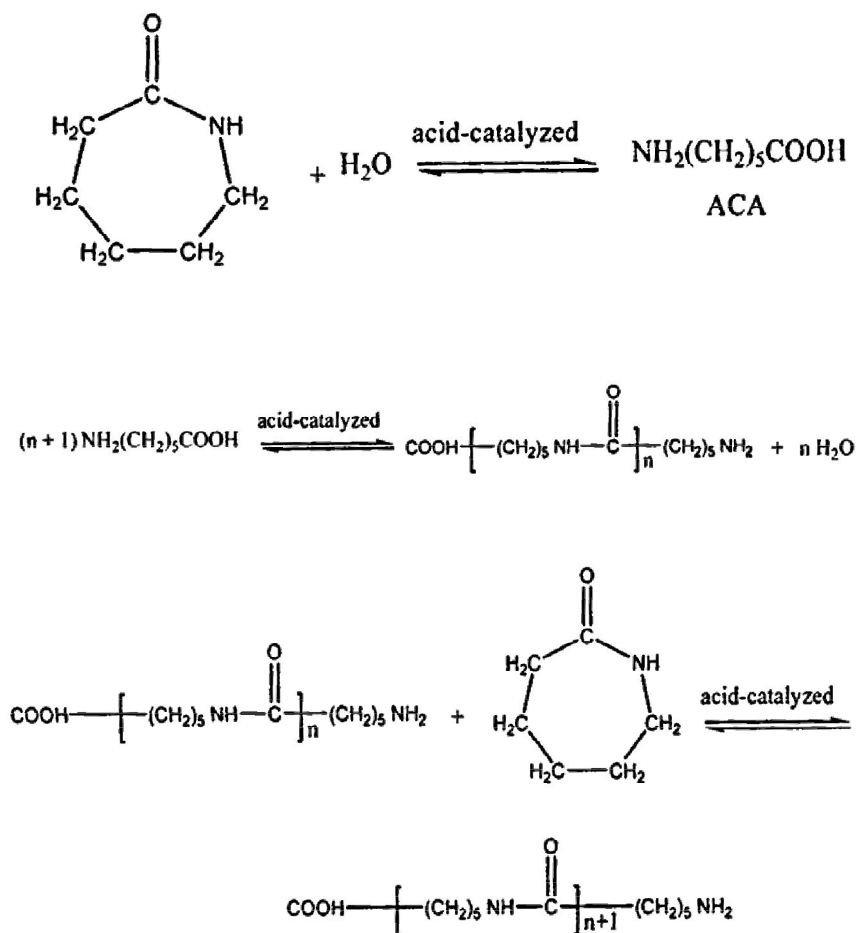
۲-۱-۵- نایلون ۶:

نایلون ۶ از ۶-آمینو کاپروئیک اسید (۶-آمینوهگزانوئیک اسید) یا لاکتام ساخته می‌شود. روشهای مختلفی برای ساخت نایلون ۶ وجود دارد. که به بررسی پلیمریزاسیون حلقه گشا در دو حالت پرداخته شده است: تحت فشار بخار آب و آنیونی. این دو روش مهمترین روشهای تجاری برای تهیه پلیمرهای با وزن مولکولی بالا از لاکتامهای حلقوی نظیر ۶-کاپرولاکتام می‌باشد و از خصوصیات مهم و بارز این روش می‌توان به این نکته اشاره کرد که در اغلب این واکنشها ما محصول جانبی نداریم و در معدود مواردی که محصول جانبی در این روش پلیمریزاسیون تولید شده، محصول جانبی ماده‌ای مانند دی‌اکسید کربن (CO₂) می‌باشد که معمولاً به راحتی از محیط واکنش بدون این که مشکلی ایجاد کند خارج می‌شود.

۲-۱-۶- پلیمریزاسیون حلقه گشا تحت فشار بخار آب یا هیدرولیتیکی:

در این روش ابتدا کاپرولاکتام زیر فشار بخار، آب کافت شده و حلقه لاکتام باز می‌شود و ترکیب فعال آمینو کاپروئیک اسید (ACA) تولید می‌شود و این ماده پلیمریزاسیون را به پیش می‌برد. برای تولید نایلون ۶، کاپرولاکتام به طور پیوسته آب کافت شده (تحت فشار بخار) و حلقه‌های لاکتام باز می‌شود. برای پیشرفت واکنش از کاتالیزورهای ضعیفی استفاده می‌شود. در مراحل ابتدایی مخلوطی از لاکتام، ACA و پلیمر با وزن مولکولی کم در راکتور وجود دارد. در این حالت سه مکانیزم پلیمریزاسیون همزمان اتفاق می‌افتد:

(۱) حلقه گشا، (۲) تراکمی، (۳) افزایشی^۳. که مکانیزم اول غالب است [۸، ۹]. مراحل مختلف این پلیمریزاسیون در شکل ۲-۴ آورده شده است.



شکل ۲-۴ مراحل مختلف پلیمریزاسیون حلقه گشا تحت فشار بخار آب [۷].

برای رسیدن به وزن مولکولی بالا و افزایش سرعت پلیمر شدن می بایست رطوبت را از محیط واکنش حذف کرد. در مرحله بعد مذاب از دای رشته ساز عبور می کند و شکل رشته به خود می گیرد و سپس به شکل دانه بریده می شود. دانه ها را در آب داغ ۹۵ درجه سانتی گراد می شویند تا کاپرولاکتام واکنش نداده در آن حل شود سپس آب حاصل را تقطیر می کنند تا کاپرولاکتام واکنش نداده را بازیابی کنند و در آخر به وسیله خشک کن رطوبت را به کمتر از ۲٪ درصد می رسانند. کل فرایند را تحت اتمسفر جو خنثی (نیتروژن) انجام می دهند زیرا پلی آمید در دمای بالا اکسید می شود.

¹Ring-opening polymerization

²Condensation

³Addition

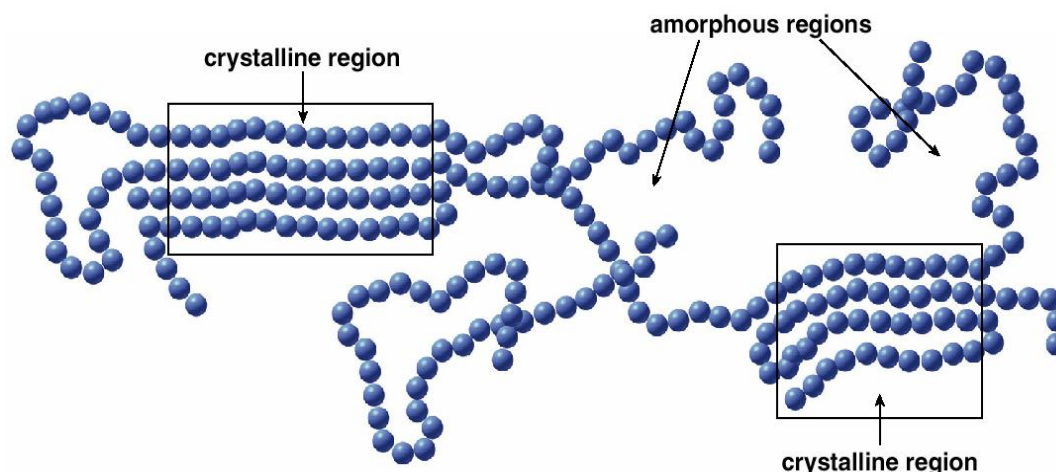
پلیمریزاسیون حلقه‌گشای آنیونی ϵ -کاپرولاکتام منجر به تشکیل پلی آمیدی می‌شود که نسبت به روش‌های دیگر سرعت پلیمریزاسیون بالاتری دارد و همچنین توزیع وزن مولکولی باریک‌تری می‌دهد. خود این پلیمریزاسیون به روش‌های مختلفی می‌تواند انجام شود که یکی از آن‌ها روش اختلاط مذاب^۱ می‌باشد. در این پلیمریزاسیون از سدیم کاپرولاکتام به عنوان کاتالیست واز هگزا متیلن دی ایزوسیانات (HDI) به عنوان فعال‌کننده استفاده می‌شود. تغییر غلظت کاتالیست و فعال‌کننده دو عامل مهم و تاثیرگذار روی زمان شروع پلیمریزاسیون، درصد پیشرفت واکنش، میزان مونومر پسماند و اندازه نانوالیاف تشکیل شده می‌باشد [۱۰].

۲-۱-۸- بلورینگی^۲:

از عبارت بلوری و بی‌شکل به ترتیب جهت نشان دادن نواحی منظم و نامنظم پلیمر استفاده می‌شود. عمده پلیمرها حالت بلوری و بی‌شکل را همزمان نشان می‌دهند. که به وسیله اشعه X طرح‌های واضح مواد بلورین با نظم سه بعدی و طرح‌های پراشیده نواحی آمورف را نشان می‌دهند. پلیمرهای گوناگون درجه بلورینگی متفاوتی دارند. برخی کاملاً بلوری هستند و برخی کاملاً بی‌شکل هستند و گاهی هر دو را با هم نشان می‌دهند که نیمه‌بلوری نام می‌گیرند. باید توجه داشت که هیچ پلیمری با بلورینگی کامل یافت نمی‌شود. پلیمرها شامل نواحی منظم بلورین در اندازه‌های کوچک هستند (اصطلاحاً شبه بلور) که در یک محیط نامنظم و بی‌شکل پلیمری نشانده شده‌اند. هر زنجیر پلیمر می‌تواند قطعات منظم خود را در شبه بلورها شرکت دهد. پلیمرها با بلورهای تکی می‌توانند به وسیله سرد کردن آرام ایجاد شوند و از محلول‌های خیلی رقیق رسوب کنند، که به صورت لایه‌ها یا صفحات خیلی نازک دیده می‌شود، کریستال‌های واحد خیلی کوچک هستند و نمی‌توانند با اشعه X بررسی شوند. ولی می‌توانند با میکروسکوپ‌های الکترونی بررسی شوند. بلورهای تکی شامل آرایشی از زنجیره‌های چین خورده و روی هم خوابیده شده هستند. ساختار شیمیایی پلی آمید ۶ در واقع متشکل از گروه‌های آمید است که به وسیله گروه‌های متیلن از یکدیگر جدا شده‌اند. گروه آمیدی به علت خصوصیت باند دوگانه جزئی در پیوند C=N خود دارای آرایش صفحه‌ای است. توانایی گروه‌های N-H در تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه‌های CO عامل تعیین کننده در به وجود آمدن ساختارهای بلوری پلی آمیدها می‌باشد. در واقع زنجیرها به گونه‌ای جهت‌یابی می‌کنند که پیوندهای هیدروژنی به حداکثر خود برسد. در دمای اتاق کمتر از یک درصد گروه‌های آمیدی پلی آمیدهای همگن پیوند هیدروژنی تشکیل نمی‌دهند. با افزایش دما کسر گروه‌های بدون پیوند هیدروژنی افزایش می‌یابد، اما فقط پیوند هیدروژنی گروه‌هایی که در ناحیه آمورف و بی‌شکل حضور دارند شکسته می‌شوند.

¹Melt Belending

² Crystallinity



شکل ۲-۵ آرایش زنجیر پلیمری در مناطق بلوری و آمورف

پلی آمیدها دارای دو نوع ساختار بلور اصلی هستند که α و γ نامیده می‌شوند [۱] که ساختار α مربوط به بلورهای پایدارتر می‌باشد. تایید شده است که در حضور نانورس، بلورهای با شکل γ تشکیل می‌شود [۱۱-۱۴]. مایتی^۱ و همکارش به بررسی بلورینگی PA6 و نانوکامپوزیت‌های آن پرداخته‌اند و با استفاده از تکنیک تفرق نور^۲ پی برده‌اند که بلورینگی پلی آمید در صورت وجود صفحات نانورس سریع‌تر است [۱۵]. ابعاد بلورهای PA6 در نمونه خالص و در نانوکامپوزیت آن با صفحات نانورس به کمک آزمون^۳ XRD توسط لی^۴ و همکارانش مطالعه شده است [۱۶]. آن‌ها مشاهده کرده‌اند که با افزایش درصد نانورس ابعاد بلور به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش نشان می‌دهد [۱۷]. البته در کار وو^۵ و همکارانش، که به مطالعه شکل بلورها در نانوکامپوزیت‌های پلی آمید ۶ حاوی ساپونیت پرداخته‌اند، دیده شده است که این نانوذرات در مقادیر کم (۲/۵٪) موجب افزایش تشکیل بلورهای α شده‌اند و با افزایش مقدار ساپونیت به ۵٪ وزنی است که سبب هسته سازی برای تشکیل بلورهای γ می‌شوند [۱۸]. آقای سعید^۶ و همکارانشان به مطالعه شکل بلورهای نانوکامپوزیت‌های پلی آمید ۶ حاوی نانولوله‌های کربنی پرداختند، دیده شده است که در حضور نانولوله‌ها فقط بلورهای α تشکیل می‌شود [۱۱]. این تفاوت در بلورینگی حاصل از اضافه کردن نانوذرات مختلف، ریشه در تفاوت تعداد بعدهای این نانوذرات در مقیاس نانو دارد.

¹Maiti

²Light scattering

³X-Ray Diffraction

⁴Li

⁵Wu

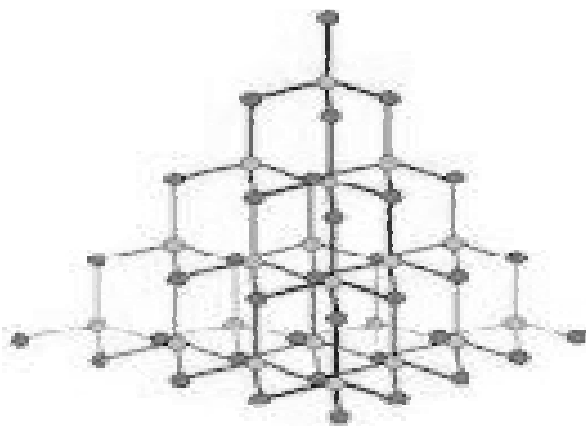
⁶saeed

۲-۲- نانوذرات کربنی:

نانو کلمه یونانی است که معادل لاتین این کلمه Dwarf است که به معنی کوتوله و قد کوتاه است. علم نانو به مطالعه اصول اولیه مولکولها و ساختارهایی که حداقل در یکی از ابعاد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد می‌پردازد [۱۹]. ویژگی خاص نانو ذرات نسبت سطح به حجم بالای نانو مواد است. با توجه به تعریف نانوذرات و ابعاد این مواد این سوال پیش می‌آید که چرا این مواد معلق نمی‌شوند؟ در جواب باید گفت نیروهای الکترواستاتیکی^۱ بین این ذرات وجود دارد که وجود این نیروها بین نانو ذرات، آن‌ها را در کنار هم نگه می‌دارد. افزایش نسبت سطح به حجم نانو ذرات که ناشی از کاهش اندازه ذرات است باعث می‌شود فعالیت این مواد افزایش یابد و این مواد میل به تجمع در کنار هم پیدا کنند. که این امر باعث ایجاد مشکل حین اضافه کردن این مواد به ماتریس پلیمری می‌شود [۲۰]. کربن در طبیعت ساختارهای گوناگونی به خود می‌گیرد که شامل الماس، گرافیت، فولرین^۲ و نانولوله‌های کربنی می‌شود.

۲-۲-۱- الماس:

الماس سخت‌ترین ماده جهان است که در ساختار آن مطابق شکل ۲-۶ هر اتم کربن با چهار اتم دیگر پیوند دارد. که در شکل ۲-۶ نمایی از آرایش اتم کربن در الماس آورده شده است.



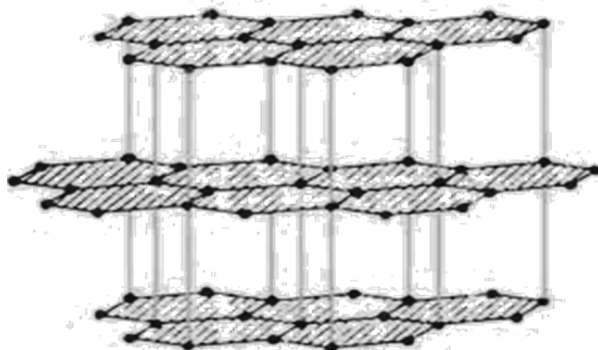
شکل ۲-۶ نمایی از آرایش اتم کربن در الماس

^۱Electrostatic force

^۲Fullerene

۲-۲-۲- گرافیت:

در ساختار گرافیت مطابق با شکل زیر اتم کربن در لایه های مجازی باهم پیوند دارند که لایه های روی هم قرار گرفته با پیوند ضعیفی به هم متصل اند. گرافیت از لایه های متفاوتی تشکیل شده است که به هر کدام از این لایه ها گرافین می گویند. که در شکل ۷-۲ نمایی از آرایش اتم کربن در گرافیت آورده شده است

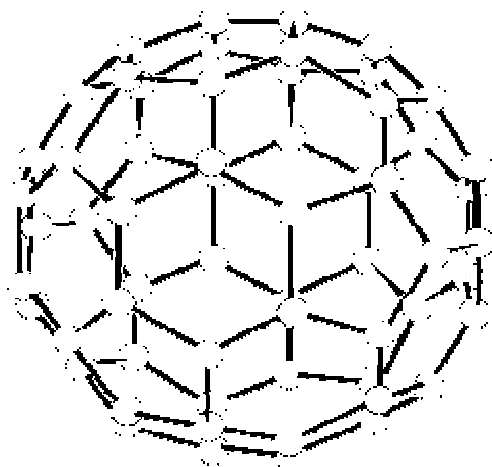


شکل ۷-۲ نمایی از آرایش اتم کربن در گرافیت

۳-۲-۲- فولرین:

نوعی دیگر از آرایش اتم کربن که به شکل توپ فوتبال است را فولرین گویند. پایه فولرین صفحات موجود در گرافیت است [۲۱] با این تفاوت که در گرافین شش ضلعی منظم داریم ولی در فولرین شش ضلعی و پنج ضلعی منظم داریم و وجود ساختار پنج ضلعی ما را به سمت ساختار تویی شکل می برد [۲۲]. معروف ترین و پایدارترین نوع فولرین C_{60} است که به آن باکی بال^۱ گفته می شود. فولرین تحمل فشار ۳۰۰۰ اتمسفر را دارد و مولکول های فولرین توسط نیروهای ضعیف واندروالسی به هم می چسبند. در شکل ۸-۲ تصویر یک فولرین آورده شده است.

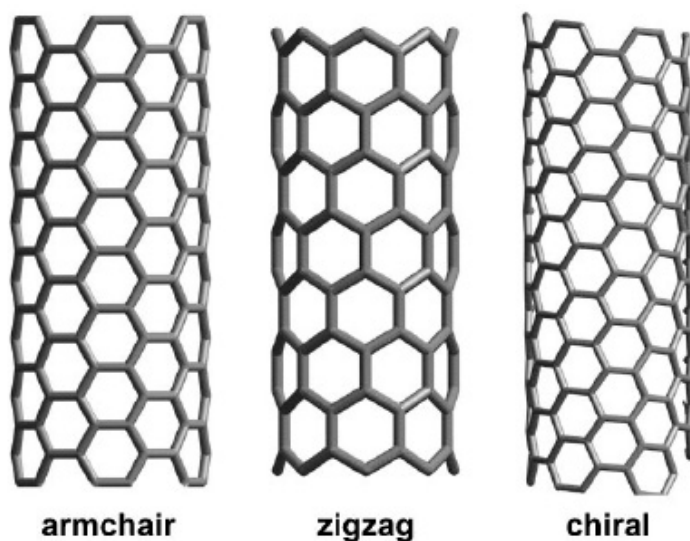
^۱buckyball



شکل ۲-۸ نمایش از آرایش اتم کربن در فولرین

۲-۲-۴- نانولوله‌های کربن:

در سال ۱۹۹۱ سومیو ایجیما^۱ نانولوله‌های کربنی را به طور کاملاً اتفاقی کشف کرد [۲۳ و ۲۴] در نانولوله‌های کربنی، کربن ساختار لوله تو خالی یا استوانه‌ای دارد و آرایشی دقیقاً شبیه به آرایش اتم کربن در گرافیت دارد و در اصل نانولوله‌های کربن از لوله کردن صفحات گرافین بدست می‌آید. بسته به این که صفحات گرافین را چگونه لوله کنیم یکی از سه حالت شکل ۲-۹ حاصل می‌شود. که در Zigzag دو پیوند کربن - کربن موازی محور لوله و در Armchair دو پیوند کربن - کربن عمود بر محور لوله می‌باشد [۲۵].



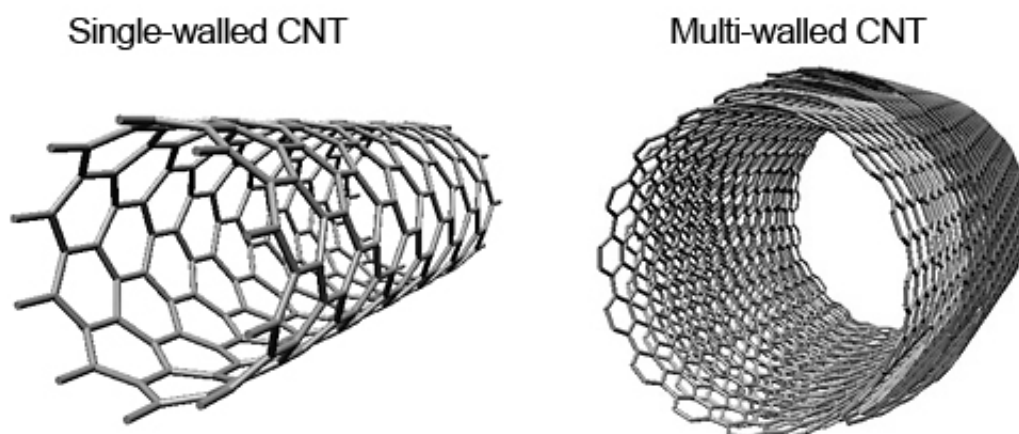
شکل ۲-۹ آرایش‌های مختلف کربن برای ساخت نانولوله‌ها

^۱Sumio Iijima

نانولوله‌های کربن به دو دسته کلی تقسیم زیر می‌شوند:

(۱) نانولوله‌های تک دیواره یا SWCNTs^۱

(۲) نانولوله‌های چند دیواره یا MWCNTs^۲



شکل ۲-۱۰ شکل نانولوله تک دیواره و چند دیواره

نانولوله‌های تک دیواره قطر یکنواختی دارند ولی به هنگام تشکیل میل شدید به فشردگی کنار هم و تشکیل دسته‌های بزرگ‌تر دارند. در نانولوله‌های چند دیواره فاصله بین دیواره‌ها به خاطر نیروی دافعه اتمی نمی‌تواند کمتر از 0.34 نانومتر باشد. قطر خارجی نانولوله‌های چند دیواره بین 2 تا چندین نانومتر و قطر داخلی آن‌ها در حد 1 تا چندین نانومتر می‌باشد [۲۵].

۲-۲-۵- خالص‌سازی نانولوله‌ها:

نانولوله‌های چند دیواره به دلیل ساختار تودرتویی که دارند در برابر اکسیداسیون مقاوم‌اند. مطالعات در این زمینه نشان می‌دهد که نانولوله‌های چند دیواره در دمای حدود 700 درجه سانتی‌گراد اکسید می‌شوند. از این خاصیت نانولوله‌های چند دیواره برای خالص‌سازی آن‌ها استفاده می‌شود و آن‌ها را تا 700 درجه سانتی‌گراد حرارت می‌دهند و برای مدت معین در آن دما نگه می‌دارند تحت این شرایط مواد اضافی موجود در نانولوله‌ها اکسید شده و نانولوله‌های خالص شده‌ای خواهیم داشت [۲۳]. برای خالص‌سازی نانولوله‌ها از

^۱Single-walled carbon nanotubes

^۲Multi-walled carbon nanotubes