چکیده

نانو کامپوزیت پلی‌تری متیلن فتالات تقویت شده با نانوذرات کروی تهیه و خواص آنها بوسیله تجزیه و تحلیل‌های مرفولوژیکی؛ حرارتی و ریولوژی مورد بررسی قرار گرفته است.

نمونه‌های PTT خالص و آلیاژهای Nano/PTT با درصدهای ۲، ٤ و ۸ درصد از نانو ذرات بوسیله یک مخلوط کننده داخلی پیمانه‌ای تهیه شده‌اند. مطالعات مرفولوژیکی با شکستن نمونه‌ها در نیتروژن مایع و سپس با استفاده از میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) انجام شده و برای بررسی خواص ریولوژیکی از دستگاه رئومتر موئین (RMS) استفاده شده است؛ سپس به روش کالریمتری و با استفاده از DSC خواص حرارتی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج SEM یک مرفولوژی دیسپرس-ماتریس که در آن ذرات نانو در پلیمر ماتریس PTT به خوبی دیسپرس شده بودند را برای نمونه‌های آلیاژی ۲ و ٤ درصدی نشان دادند؛ لیکن برای نمونه ۸ درصدی تجمع وسیعی از ذرات نانو مشاهده شد.

از بررسی خواص ویسکوالاستیک مذاب آلیاژهای Nano/ PTT مشاهده می‌شود که در نمونه‌های ۲ و ٤ درصدی این خواص توسط جزئ ماتریس PTT کنترل می‌شود ولی برای نمونه ۸ درصدی در فرکانس‌های پایین ناگهان ویسکوزیته افزایش می‌یابد که رفتار مشاهده شده می‌تواند به تجمع سه بعدی ذرات نانو نسبت داده شود. نتایج حاصل از DSC نشان می‌دهد که ΔH با افزایش درصد ذرات نانو تا ۸ درصد کاهش می‌یابد اما مجدداً شروع به افزایش می‌نماید که به دلیل افزایش تجمع بین نانو ذرات می‌باشد. نتایج DSC نتایج حاصل از SEM و RMS را تاییدمی‌نماید.

نانو تکنولوژی

مطالعه‌ی خواص فیزیکی، حرارتی و مورفولوژیکی نانو کامپوزیت پلی(تری میتلن ترفتالات)/ نانوسیلیکا

لاله ملکنیا - محمد شهوازیان - مجید قریشیان

۱.مقدمه

می‌توان پلیمرهای ترموپلاستیک و ترموست را به منظور بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و شیمیایی همچون استحکام کششی مقاوت در برابر حلال‌ها و سایر مواد شیمیایی و پایداری حرارتی به هنگام نوسانات حرارتی، با ترکیبات خاصی تقویت نمود. موادی مانند نانو ذرات که به عنوان پرکننده و تقویت‌کننده نیز مورد استفاده قرار گیرند، توجه بسیاری به خود معطوف نموده‌اند [۱ـ ۵]. پلی تری متیلن ترفتالات (PTT)که اخیراً به صورت تجاری نیز به بازار عرضه شده است [۶] به لحاظ وزن مولکولی بسیار شبیه به پلی‌استر می‌باشد و آن را می‌توان به صورت ورقه‌های فیلم مانند و یاالیاف تولید نمود [۷ ـ ۹]. وجود واحدهای تکرار شونده‌ی تری‌متیلن در ساختار این پلیمر سبب کاهش نقطه ذوب (۲۸۳ °C) دمای انتقال شیشه‌ای (۵۸ °C) و کاهش جذب آب نسبت به پلی‌استر می‌شود [۷]. از دیگر نکات قابل توجه این پلیمر نسبت به PET می‌توان به خاصیت الاستیسیته‌ی فوق‌العاده بازگشت‌پذیری قابل توجه اشاره نمود [۶ ـ ۹]. خصوصیات PTT در ناحیه ایی میان PET و PBT قرار می‌گیرد. زیرا این پلیمر علاوه بر داشتن خصوصیات پلی‌استر همچون PBT بسیار فرآیندپذیر می‌باشد. وجود چنین خواصی PTT را پلیمری مناسب جهت تولید الیاف، فیلم و سایر ترموپلاستیک‌های مهندسی جلوه می‌دهد. از طرف دیگر سیلیکا نیز به عنوان یک تقویت‌کننده‌ی مناسب برای پلیمرهای ترموست و ترموپلاستیک مطرح می‌باشد که از جمله کاربردهای می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- مواد پرکننده‌ی دندان [۱۰]
- بسته‌بندی قطعات الکترونیک [۱۱]

WWW.ITMA.CO
پرمخاطب‌ترین رسانه نساجی ایران

– به عنوان غلظت‌دهنده‌ی رنگ‌ها و پوشش‌ها [۱۲]
– تقویت‌کننده‌ی سیلیکون‌ها، PVC و آکریلیک‌ها برای تولید طیف وسیعی از مواد درزگیر [۱۳ـ ۱۷]
– تقویت لاستیک‌های ولکانیزه شده [۱۸].

ذرات سیلیکا به لحاظ سایز در گستره‌ی ۱۰ تا ۲۰ نانو متر قرار می‌گیرند که در صورت دیسپرس شدن این ذرات در ماتریس پلیمر این گستره به ۱۰ تا ۵۰ نانومتر نیز افزایش می‌یابد. از جمله مزایای این ترکیبات در ساختار پلیمر علاوه بر افزایش مدول می‌شود به بهبود مقاومت در برابر نفوذ حلال‌های شیمیایی و اصلاح دمای انحراف گرمایی (HDT) اشاره کرد. به منظور تولید سیلیکا عموماً از هیدرولیز تتراکلرید سیلیکون در دمای بالا استفاده می‌کنند که نتیجه‌ی آن تولید ذراتی با سطح مخصوص زیاد و بدون خلل و فرج خواهد بود [۱۹]. سطح صاف این ذرات سبب ارتباط فیزیکی قوی میان این ذرات و ماتریس پلیمر می‌گردد. Sumita پیش از این به مزایای جایگزین نمودن میکروذرات سیلیکا با نانو ذرات سیلیکاتی اشاره نموده بود [۲۰]. وجود این ذرات می‌تواند سبب افزایش صلبیت، استحکام پلیمرها شود و با مطالعه بر روی پلمرهایی همچون نایلون [۲۱ و ۲۲]، پلی اتیلن ترفتالات [۲۳]، پلی پروپیلین [۲۴] و پلی ایمید [۲۵] این مطلب کاملاً به اثبات می‌رسد. بهبود استحکام پلیمرهای حاوی نانو ذرات سیلیکا زمانی صورت خواهد گرفت که همراه با افزایش پرکننده‌ی محتوی، سایز ذرات نیز کاهش یابد [۲۰]. علاوه بر تمامی این موارد موجود نانو ذرات سیلیکاتی باعث بهبود خواص الاستیکی پلیم می‌شود و این امر به هنگام اعمال کشش سرد تنها در یک محور چشمگیرتر خواهد بود. زیر ابعاد این نانو ذرات پس انجام کشش به طور معمول هم اندازه‌ی بلورهای پلیمر در ناحیه کریستالین می‌گردد [۱۵]. هدف از این پژوهش مطالعه‌ی تأثیر نانوذرات سیلیکا بر روی مرفولوژی، رئولوژی مذاب و رفتار حرارتی PTT می‌باشد.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. مواد

پلی (تری متیلن ترفتالات) (PTT) با ویسکوزیته‌ی ذاتی ۰/۹۲ dl/g از شرکت Zimmer و نانو سیلیکا (Aerosil ۲۰۰) از شرکت Degussa Ag خریداری شده‌اند. دلیل خواص آبدوستی پودر نانو ذرات سیلیکا به وجود گروه‌های سیلانول نسبت داده می‌شود. این ذرات کاملاً کروی و بدون ریز حفره‌ها می‌باشند. خصوصیات این ترکیبات در جدول ۱ به طور کامل بیان شده است.

جدول۱. خصوصیات نانو سیلیکا Aerosil ۲۰۰

نوع سطح	سایز اولیه ذرات (nm)	pH در محلول ۴٪	میزان خلوص نانو ذرات
آبدوست	۱۲	۳/۶ـ۴/۳	۹۹/۸

۲.۲. روش‌ها

PTT، سیلیکا و مخلوط آنها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ تحت شرایط کلاً خشک شده‌اند تا میزان رطوبت محتوی در آنها تا حد امکان تقلیل یابد. برای انجام آزمایشات نمونه‌های حاوی ۲، ۴ و ۸ درصد نانوذرات آماده شده‌اند که این کار توسط فرآیند اختلاط داخلی انجام پذیرفته است. فرآیند اختلاط در حالت مذاب نیز در دمای ۲۶۰ با سرعت ۶۰ rpm صورت گرفته که می‌توانید درصد ترکیبات هر مخلوط به همراه که مربوط به آن را در جدول ۲ مشاهده نمایید. خصوصیات مربوط به جریان مذاب و ویسکوالاستیکی پلیمرهای خالص و مخلوط توسط دستگاه RMS مجهز به صفحات موازی مورد بررسی قرار گرفته است.

مورفولوژی این مخلوط‌ها نیز با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مورد ارزیابی واقع شده است. برای آنالیز حرارتی PTTخالص و همچنین کامپوزیت آن از روش DSC استفاده گردیده است.

جدول۲. درصد ترکیبات موجود در نمونه‌ها به همراه کدهای مربوطه

شماره نمونه	درصد PTT	درصد نانوذرات محتوی
PTN۰	۱۰۰	۰
PTN۲	۹۸	۲
PTN۴	۹۶	۴
PTN۶	۹۴	۶
PTN۸	۹۲	۸

جدول۳. داده‌های مربوط به سیالیت PTT و نمونه‌های کامپوزیتی

شماره نمونه	T_c °C	T_m °C	ΔH_{rys} J/g	ΔH_f J/g
PTN۰	۱۹۹/۵۶	۲۲۹/۷۴	۸۳/۹۹	۷۵/۹۱
PTN۲	۱۹۶/۳۵	۲۲۸/۷۸	۵۴/۳۰	۵۱/۷۰
PTN۶	۱۹۵/۷۵	۲۲۸/۱۹	۴۲/۱۱	۴۱/۱۱
PTN۸	۱۹۵/۶۹	۲۲۸/۲۳	۴۹/۸۴	۴۶/۶۴

۳. بحث و بررسی نتایج

۱.۳. رفتار حرارتی

آزمایش‌های مربوط DSC بر روی مخلوط‌های حاوی ۰ (خالص)، ۲ ، ۴ و ۸ درصد نانوذرات انجام پذیرفته است (نسبت به وزن سیلیکا). در جدول ۳ نتایج مربوط به گرمای نهان ذوب (ΔH_f)، گرمای نهان بلورینگی (ΔHcrys) و دمای بلورینگی (Tc) به هنگام حضور درصدهای متفاوت نانوذرات، قابل مشاهده می‌باشد. با افزایش درصد نانوذرات محتوی به بیش از ۸٪ تمامی فاکتورهای مذکور ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابند.

دلیل کاهش ΔHcrys را می‌توان پیوندهای قوی میان سطحی بین PTT و نانو ذرات عنوان نمود. ΔHcrys بالاتر نمونه حاوی بیش از ۸٪ نانو ذرات نسبت به سایر نمونه‌ها با تجمع نانو ذرات ارتباط مستقیم دارد. افزایش دمای بلودینگی (Tc) را نیز می‌شود با اثر هسته‌زایی نانو ذرات در ساختار پلیمرها مرتبط دانست. برای کسب اطلاعات بیشتر می‌توانید به داده‌های موجود در جدول ۲ مراجعه نمایید. J/g

۲.۳. مورفولوژی

در شکل۱ میکروگراف SEM مربوط به سه نوع مختلف از نانو کامپوزیت‌ها به تصویر کشیده شده است. همانطور که می‌توانید در تصاویر نیز مشاهده نمایید در نمونه‌های حاوی ۲ و ۴ درصد نانوذرات هیچگونه تجمعی روی نمی‌دهد و ذرات به نحو بسیار مطلوبی در ماتریسPTTپخش می‌شوند . اما این تجمع در نمونه‌های حاوی ۸٪ نانو ذرات بسیار چشمگیر می‌باشد.

۳.۳. رئولوژی

در شکل۲ ویسکوزیته و مدول ذخیره PTT خالص و نمونه‌های کامپوزیتی به تصویر کشیده شده است. تمامی تست‌های مربوط به این تصویری در دمای ۲۶۰ انجام پذیرفته است.

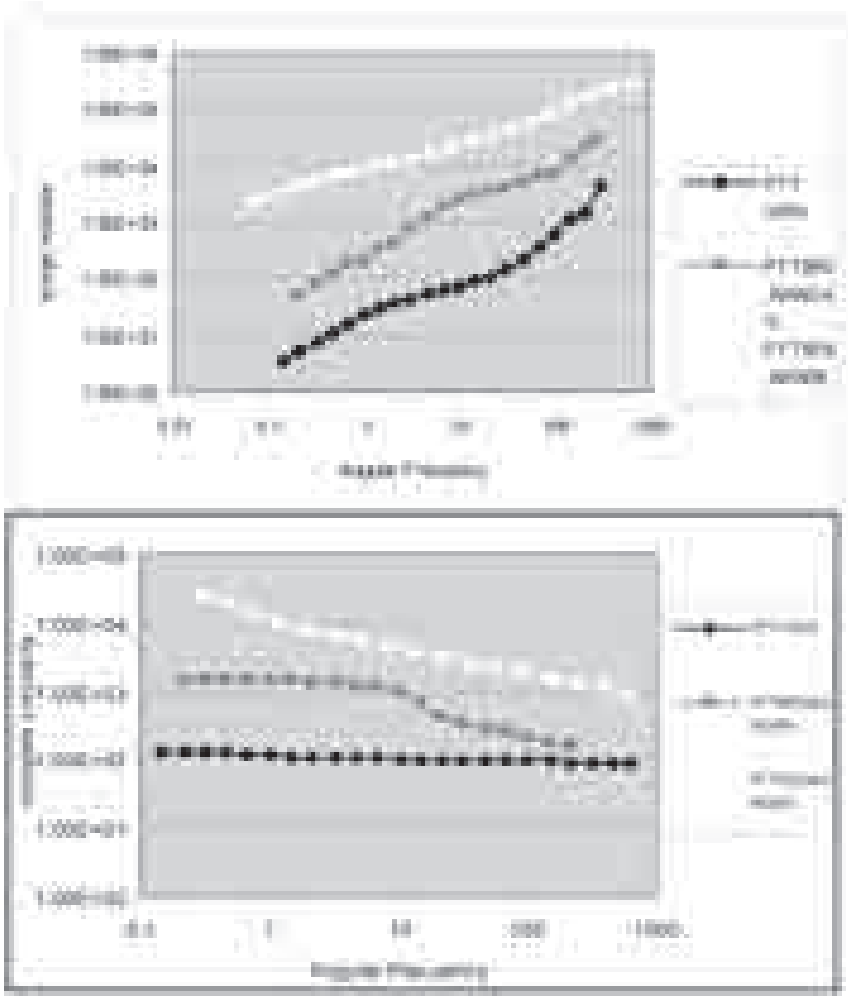
نتایج حاکی از آن می‌باشد که به لحاظ میزان خواص ویسکوالاستیک هیچ تفاوتی میان نمونه‌های خالص و حاوی ۴٪ نانو ذرات مشاهده نمی‌شود. اما در نمونه‌های حاوی ۸٪ نانو ذرات در گستره‌های فرکانسی پایین، ویسکوزیته و مدول اتلاف هر دو افزایش می‌یابند. چنین رفتاری می‌توان با تجمع سه بعدی نانو ذرات مرتبط دانست.

٤. نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانو کامپوزیت‌های PTT سیلیکا با استفاده از فرآیند اختلاط در حالت مذاب تولید شده‌اند. به لحاظ مورفولوژی نمونه‌های حاوی ۴٪ نانو ذرات بهترین میزان پخش‌شدگی را در بستر پلیمر به خود اختصاص می‌دهند. در حالی که در نمونه‌های حاوی ۸٪ نانو ذره ایجاد حالت تجمع کاملاً محتمل خواهد بود. نتایج مربوط خواص ویسکوالاستیکی در حالت مذاب به طور کامل با نتایج به دست آمده از بررسی‌های مورفولوژیکی مطابقت دارد. داده‌های به دست آمده از آنالیز حرارتی نیز حاکی از ارتباط قوی میان سطحی پلیمر و نانو ذرات می‌باشد که دلیل آن را می‌توان خواص هسته‌زایی نانو ذرات عنوان نمود .

منابع در دفتر مجله موجود است.

شکل ۱ . میکروگراف SEM نمونه های نانو کامپوزیتی شامل (a) ۲٪ (b) ٤٪ (c) ۸٪



شکل ۲ . داده‌های مربوط به آزمایشات ویسکوالاستیک