فرآیند بهبود خواص نانوالیاف کامپوزیتی پلی اکریلونیتریل از طریق عامل‌دار کردن سطح هالویزیت با ترکیبات درختسانی با گروه انتهایی آمین

نانو تکنولوژی

محمدحسن کنعانی جزی[1] | سمیه اکبری[1]

چکیده

در این تحقیق نانو الیاف پلی اکریلونیتریل خالص و حاوی درصدهای مختلف هالویزیت عامل‌دار شده با گروه‌های آمین انتهایی با روش الکتروریسی تهیه شد. اثر حضور نانولوله‌های هالویزیت عامل‌دار شده با ترکیبات درختسان بر مورفولوژی، ساختار شیمیایی و خواص مکانیکی لایه‌های نانو الیافی تولیدی موردبررسی قرار گرفت.

نتایج میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان داد ساختار نانو الیاف کامپوزیتی تولیدی مطلوب و بدون نقص ساختاری است که نشاندهنده تجمع بسیار کم ذرات هالویزیت است. نتایج حاصل از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادونقرمز حضور نانو ذرات عامل‌دار شده و برهمکنش‌های بین گروه‌های C–N پلی اکریلونیتریل و آمین انتهایی را تا ئید کرد. حضور نانولوله‌های هالویزیت منجر به بهبود خواص آبدوستی و مکانیکی نانو الیاف کامپوزیتی گردید به طوری که با اضافه کردن ۵ درصد وزنی هالویزیت عامل‌دار شده به بستر نانو لیفی زاویه تماس از ۲ ± ۱۲۲ درجه به ۱ ± ۱۱۲ درجه کاهش و استحکام مکانیکی و مدول یانگ به ترتیب ۵۳ و ۳۶ درصد افزایش داشت.

۱- مقدمه

نانو الیاف، الیافی هستند که با توزیع قطری ده تا چندصدنانومتر شناخته میشوند. در مقیاس نانو، خواصی همانند سطح مخصوص بیشتر، تخلخل و انعطاف‌پذیری بالاتر وجه تمایز این الیاف نسبت به الیاف میکرومتری به‌دست‌آمده از طریق تر ریسی و خشک‌ریسی است.

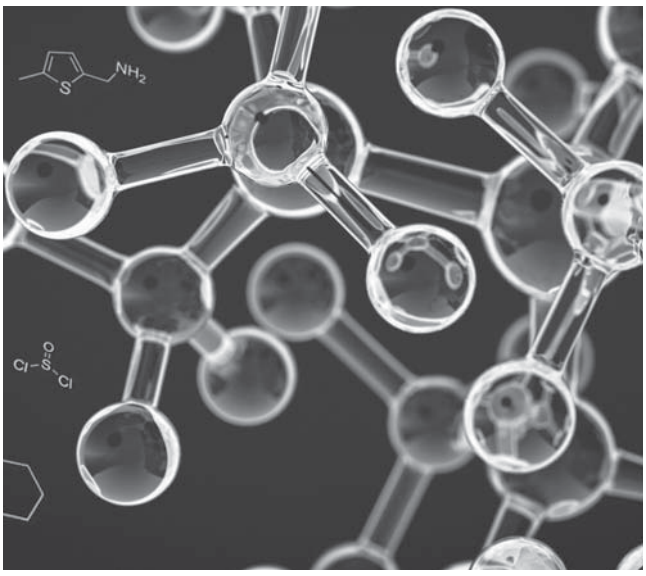
پلیمر پلی اکریلونیتریل می‌تواند به‌صورت نانو الیافی ظریف و یکنواخت مورداستفاده قرار گیرد. خواصی نظیر مقاومت مکانیکی و حرارتی بالا، منجر می‌شود این پلیمر در زمینه مختلفی کاربرد داشته باشد.

بااینحال استفاده از این پلیمر به شکل وب نانو الیافی به علت عدم آرایش یافتگی مناسب و درنتیجه خصوصیات مکانیکی ضعیف میتواند منجر به ایجاد محدودیت‌هایی در کاربردهای مختلف شود. به‌منظور بهبود خواص مکانیکی و حرارتی این دسته از مواد می‌توان آن را به‌صورت نانوالیاف کامپوزیتی پلی اکریلونیتریل متشکل از نانو پرکننده‌های معدنی و ماتریس پلیمری استفاده کرد. به‌طور مثال Qia و همکاران ساخت غشای نانوالیاف کامپوزیتی پلی اکریلونیتریل /آهن–مونتموریونیت ۱ را گزارش دادند که بارگذاری آهن– مونتموریونیت می‌تواند مقاومت کششی و پایداری حرارتی نانو ذرات نانوالیاف کامپوزیتی پلی اکریلونیتریل را افزایش دهد.

در طول یک دهه گذشته نانولوله‌های معدنی هالویزیت ۲ با توجه به ویژگیهایی نظیر ساختار توخالی و مساحت سطح به حجم بالا توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. نانولوله هالویزیت از دولایه آلومینیا سیلیکات تشکیل‌شده است.

هالویزیت به‌طور طبیعی شامل نانولوله‌های آلومینیا سیلیکات با نسبت ۱:۱ Al:Si و فرمول شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$ است. نانولوله هالویزیت شامل دودسته گروهای هیدروکسیل درونی و گروه‌های هیدروکسیل بیرونی است که بین لایه‌ها و واقع بر سطح نانولوله هالویزیت قرار دارد. سطح هالویزیت عمدتاً از گروه‌های سیلوکسان تشکیل‌شده است. ساختار لوله‌ای هالویزیت به دلیل پیچیده شدن لایه‌های این ماده معدنی به اطراف خودشان است.

در این مطالعه تأثیر اختلاط درصدهای مختلف نانو لوله‌های هالویزیت عامل‌دار شده با ترکیبات درختسان به روش همگرا بر مورفولوژی، خصوصیات شیمیایی و مکانیکی نانوالیاف کامپوزیتی پلی اکریلونیتریل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی



پویشی (SEM)، طیف‌سنج مادونقرمز تبدیل فوریه، آزمون زاویه تماس و دستگاه اندازه‌گیری استحکام کششی مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲. تجربیات

مواد مصرفی: در این پژوهش، پودر کوپلیمر صنعتی پلی اکریلونیتریل با وزن مولکولی ۷۰۰۰۰ g/mol تهیه‌شده از کارخانه پلی‌اکریل اصفهان به‌عنوان بستر نانو لیفی مورداستفاده قرار گرفت. دی متیل فرمآمید (DMF) با خلوص ۹۹درصدخریداری‌شده از شرکت رویالکس به‌عنوان حلال پلیمر استفاده شد. هالویزیت مصرفی اهدائی از شرکت Delta-Dolsk لهستان است .

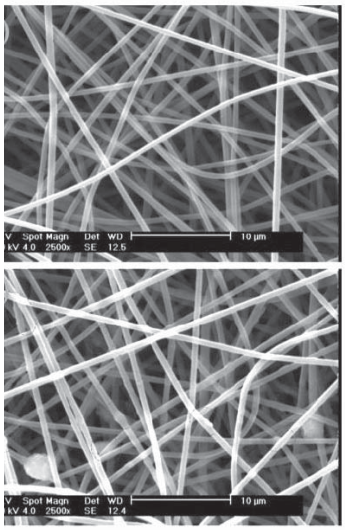
عامل‌دار کرد ن سطح نانولوله هالویزیت: روش عامل‌دار کردن سطح هالویزیت در کارهای پیشین گزارش گردیده است اما به‌طور خلاصه به‌منظور حذف ناخالصی‌ها نانو هالویزیت با اسیدکلریدریک شسته شد، در مرحله بعد تحت رفلاکس با آمینو پروپیل تری متیل سیلوکسان عامل‌دار گردید؛ و درنهایت با استفاده از اتصالات کربوکسیلیکاسید و ترکیبات پرشاخه سطح هالویزیت با گروه انتهایی آمین عامل‌دار شد.

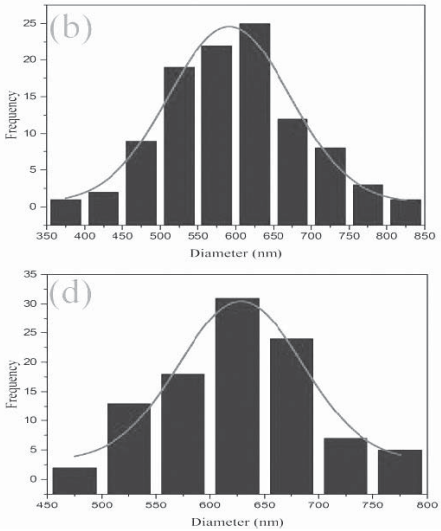
تهیه محلول پلیمری و فرآیند الکتروریسی: برای تهیه محلول الکتروریسی، حلال دی متیل فرمآمید به همراه پودر پلیاکریلونیتریل(با غلظت ۱۸ درصد)به مدت ۱۰ ساعت بر روی همزن مغناطیسی با دور ۲۵۰rpm قرار گرفت، برای نمونه‌های نانو کامپوزیتی درصدهای ۱ و ۵ درصد هالویزیت عامل‌دار شده به محلول پلیمری ۱۸ درصد اضافه گردید، به‌منظور یکنواختی در پراکندگی نانو ذرات، محلول پلیمری غشای نانو کامپوزیتی به مدت یک ساعت درون حمام فراصوت قرار داشت و درنهایت به مدت ۱۰ ساعت بر روی همزن قرار گرفت. شرایط بهینه الکتروریسی عبارت است از: فاصله بین نوک سوزن تا صفحه جمع کننده ۲۰ سانتیمتر، ولتاژ ۱۶ – ۱۵ کیلوولت و نرخ تغذیه ۲ / ۰ میلی‌لیتر در ساعت بود.

۳. بحث و نتایج

میکروسکوپ الکترونی پویشی : در شکل ۱ (a و b) تصاویر SEM و توزیع قطری مربوط به نانوالیاف پلی اکریلونیتریل با غلظت ۱۸٪w/w نشان داده‌شده است. تصویر نشان میدهد که الیاف سطحی صاف و استوانه دارند، کاملاً یکنواخت و پیوسته بوده و عاری از هرگونه بید است. متوسط قطر نانوالیاف در این شرایط ۸۴±۵۹۱ نانومتر است . در شکل ۱ (c و d) تصاویر SEM و توزیع قطری مربوط به نانوالیاف پلی اکریلونیتریل با غلظت ۱۸٪w/w و حاوی٪ ۵ وزنی هالویزیت عامل‌دار شده با گروه‌های انتهای آمین درختسان نشان داده‌شده است. همان‌طور که در تصویر مشخص است با افزودن نانولوله‌های هالویزیت عامل‌دار شده ساختار نانوالیاف مطلوب و بدون نقص ساختاری است. متوسط قطر نانوالیاف کامپوزیتی در مقایسه با نانوالیاف اکریلونیتریل درحدود ۶ درصد افزایش قطر مشاهده و به مقدار ۶۶ ± ۶۲۹ نانومتر رسیده است.

با افزودن نانولوله‌های عامل‌دار شده، رسانایی الکتریکی محلول پلیمری افزایش پیداکرده و درنتیجه جریان الکتریکی بزرگتری در طول فرایند الکتروریسی در جت سیال اعمال می‌گردد. با افزایش بار سطحی، نیروهای دافعه بارهای انباشته‌شده میان نانوالیاف بیشتر شده و درنتیجه با افزایش سرعت الکتروریسی زمان لازم برای کشیدگی مطلوب توسط میدان الکترواستاتیک و ناپایداری‌های خمشی فراهم نمی‌شود و قطر افزایش پیدا کند.

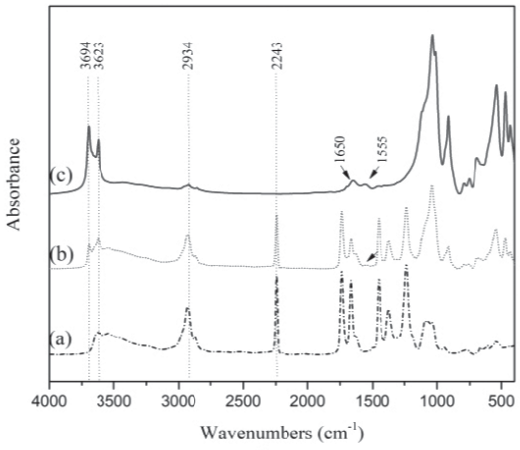




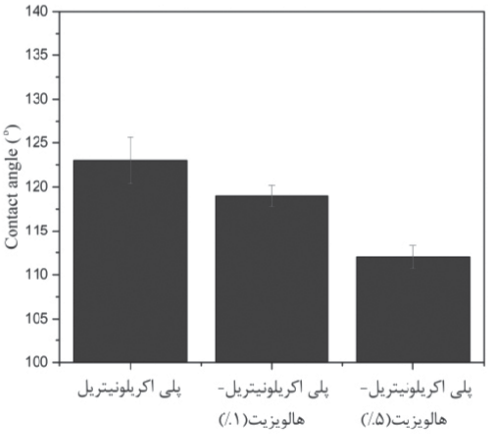
طیف‌سنجی تبدیل فو ری مادون قرمز(FT-IR)

نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR نانوالیاف و هالویزیت عامل‌دار شلده با گروه‌های انتهای آمین درخت‌سان در شکل ۲ (الف) نشان داده‌شده است. طیف هالویزیت شامل پیک‌های در محدوده ۵۳۶ و ۴۷۵–۱cm بوده که بیان‌کننده ارتعاشات خمشی اتصالات Si–O–Al و Si–O–Si در ساختار هالویزیت است. پیک‌های ناحیه ۲۳۳۶ و ۶۹۴۳–۱cm ارتعاشات کششی H–O مربوط به پیوندهای سطح داخلی AlOH می‌باشند و پیک مربوط به ۳۶۲۵ cm–۱ مربوط به ارتعاشات کششی سطح خارجی است. پیک‌های ۱۴۸۰ و ۱۵۵۵ cm–۱ به ترتیب مربوط به گروههای H–C خمشی و N–C خمشی پلیمر درخت‌سان سنتز شده بر سطح هالویزیت است. برای پلی اکریلونیتریل خالص پیک ۳۴۲۹ cm–۱ مربوط به گروه CH آلیفاتیک کششی است. پیک ۱۷۳۶ cm–۱ مربوط به C=O کششی است. پیک ۱۳۷۱ cm–۱ مربوط به ارتعاش خمشی(قیچی‌وار) است. پیک ناحیه۱–cm ۱۰۰۰ – ۱۳۰۰ مربوط به O–C کششی استری است. پیک ۲۴۳ cm–۱ مربوط به گروه نیتریل کششی در ساختار پلی اکریلونیتریل است. برای نمونه نانوالیاف کامپوزیتی پلی اکریلونیتریل /هالویزیت عامل‌دار شده حضور پیک‌های هالویزیت نشاندهنده حضور نانولوله‌های معدنی در نانوالیاف کامپوزیتی حاصله است. علاوه بر این باند ارتعاشی گروههای N–C پلی اکریلونیتریل در ۰۹۴۱ cm–۱ به ۰۴۷۱ cm–۱ منتقل شده، این تغییرات را می‌توان به برهمکنش‌های بین گروه‌های C–N پلی اکریلونیتریل و آمین انتهایی و هیدروکسیل هالویزیت نسبت داد که منجر به چسبندگی مؤثر نانولوله‌های هالویزیت به بستر پلیمری می‌شود. همچنین این برهمکنشها بر خصوصیات مکانیکی نانوالیاف کامپوزیتی تأثیرگذار است.

آزمون زاویه تماس برای بررسی تأثیر درصدهای مختلف هالویزیت عامل‌دار شده بر میزان آب‌دوستی نمونه نانوالیاف کامپوزیتی انجام گرفت شکل ۲ (ب) نتایج از ۵ ثانیه بعد از افتادن قطره بر روی سطح ثبت گردید. نتایج نشان می‌دهد با افزودن



(الف)



(ب)

٪ ۱ وزنی نانولوله‌های هالویزیت عامل‌دار شلده بر روی سلطح زاویه تماس از ۲ ± ۱۲۲ درجه به ۱ ± ۱۱۸ درجه کاهش یافت. همچنین با افزودن ٪ ۵ وزنی نانولوله‌های ویزیت عامل‌دار شده بر روی سطح زاویه تماس تا ۱±۱۱۲ درجه کاهش نشان داد. نکته حائز اهمیت این است که بعد از گذشت ۲۰ ثانیه قطره بر روی نمونه نانوالیاف کامپوزیتی حاوی ۵ درصد وزنی هالویزیت به‌طور کامل جذب گردید؛این درحالی است که برای نمونه نانوالیاف پلی اکریلونیتریل تغییر چندانی در زاویه تماس مشاهده نشد. افزایش ۵ درصد هالویزیت عامل‌دار شده به بستر نانولیفی به دلیل قرارگیری گروه‌های آبدوست آمین بر روی سطح هالویزیت و پلیمر، آبدوستی نانو الیاف کامپوزیتی را بهبود بخشیده است.

خواص مکانیکی :

خواص مکانیکی غشای نانو کامپوزیتی توسط آزمون کشش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج استحکام مکانیکی، مدول یانگ و ازدیاد طول تا حد پارگی در جدول ۱ خلاصه شده است. مطابق جدول ۱ با افزایش ۵ درصد وزنی هالویزیت عامل‌دار شده به بستر نانو لیفی استحکام مکانیکی و مدول یانگ به ترتیب ۵۳ و ۳۶ درصد افزایش داشته که نشان می‌دهد با افزایش ۵ درصد هالویزیت به بستر نانو لیفی، غشا سخت تر و مستحکمتر می‌گردد. افزودن هالویزیت در ماتریس پلیمری به انتقال بار، بهتر کمک می کند و منجر به افزایش استحکام ماتریس می‌شود. عملکرد مکانیکی بر مبنای تقویت‌کنندگی پرکننده‌ها در کامپوزیت‌ها، متکی به انتقال بار مؤثر ماتریس به پرکننده است. سه مکانیسم اصی برهمکنش بین ماتریس و پلیمر عبارتند از: درگیری‌های مکانیکی، پیوندهای شیمیایی و نیروهای ولندروالس . در این پژوهش برهمکنش مؤثر بین آمین انتهایی و هیدروکسیل هالویزیت با بستر پلیمری ناشی از پیوندهای هیدروژنی است.

جدول ۱- مشخصات مکانیکی نمونه‌های مختلف.

نمونه	تنش مکانیکی(MPa)	مدول یانگ(GPa)	ازدیاد طول تا حد پارگی (%)
پلی اکریلونیتریل	۲/۵±۰/۲۱	۲۴/۲±۱/۵۷	۸۴/۴۳±۲/۵۱
پلی اکریلونیتریل/هالویزیت(۱٪)	۴/۷±۰/۵۷	۳۰/۲۵ ±۱/۷۶	۷۸/۴۳±۳/۸
پلی اکریلونیتریل/هالویزیت(۵٪)	۵/۴±۰/۴۶	۳۷/۸۱±۲/۳۸	۶۰/۷۵±۴/۲۲

٤.نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، نانوالیاف کامپوزیتی پل اکریلونیتریل حاوی نانولوله‌های عاملدار شده با گروههای آمین انتهایی پلیمر درختسان، تا ۵ درصد وزن نانولوله‌های هالویزیت به روش الکتروریسی تک نازلِ تولید گردید. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان داد نانولوله‌های عاملدار شلده به‌خوبی در ماتریس پلیمری پراکنده‌شده‌اند به‌گونه‌ای که نانوالیاف کامپوزیتی کاملاً یکنواخت و پیوسته بود. همچنین افزایش قطر نانوالیاف با افزودن نانولوله‌های هالویزیت را می‌توان به دلیل افزایش بار سطحی و رسانایی الکتریکی مربوط دانست. نتایج FTIR نشان داد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های N C– پلی اکریلونیتریل و آمین انتهایی بر روی سطح هالویزیلت منجلر به چسبندگی مؤثر نانولوله‌های هالویزیلت به بستر پلیمری میشود که این نتیجه در بهبود خلوص مکانیکی مشهود بود، به طوری که با افزودن ۵ درصد هالویزیت عامل‌دار شده، استحکام مکانیکی و مدول یانگ به ترتیب ۵۳ و ۳۶ درصد افزایش داشت. همچنین خاصیت آبدوستی بستر نانوالیاف کامپوزیتی به دلیل حضور گروه‌های آمین در سطح هالویزیت و بستر نانوالیاف افزایش یافت.

پی‌نوشت

۱- دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی امیرکبیر