



قوه قضائیه

سازمان ثبت اسناد و املاک کشور

گواهی نامه ثبت اختراع



۸۹/ف ۰۲۴۸۹۹

مشخصات مالک:

فاطمه خادمه مولوی (۱۴) به شماره ملی ۰۰۷۹۹۵۸۶۹۹ به نشانی البرز - کرج - شهرک خاتم الانبیاء - خیابان رسالت - کوچه فجر ۲ غربی - پلاک ۵۰ کد پستی ۳۱۵۹۸۳۵۱۵۹ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
روح الله باقری (۱۲) به شماره ملی ۴۱۷۰۸۲۰۵۲۵ به نشانی اصفهان - دانشگاه صنعتی اصفهان - دانشکده مهندسی شیمی کد پستی ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
دانشگاه صنعتی اصفهان (۲۵) به نشانی اصفهان - دانشگاه صنعتی اصفهان کد پستی ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران (۲۵) به نشانی تهران - کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران - کرج - شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
مدیقه سلطانی (۱۲) به شماره ملی ۰۰۴۷۵۴۷۷۱۵ به نشانی تهران - کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران - کرج - شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
ایران
فاسم نادری (۱۲) به شماره ملی ۰۰۴۶۸۴۲۰۱ به نشانی تهران - کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران - کرج - شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

مشخصات مخترع:

روح الله باقری به شماره ملی ۴۱۷۰۸۲۰۵۲۵ به نشانی اصفهان - دانشگاه صنعتی اصفهان - دانشکده مهندسی شیمی کد پستی ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
فاسم نادری به شماره ملی ۰۰۴۶۸۴۲۰۱ به نشانی تهران - کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران - کرج - شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
فاطمه خادمه مولوی به شماره ملی ۰۰۷۹۹۵۸۶۹۹ به نشانی البرز - کرج - شهرک خاتم الانبیاء - خیابان رسالت - کوچه فجر ۲ غربی - پلاک ۵۰ کد پستی ۳۱۵۹۸۳۵۱۵۹ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
مدیقه سلطانی به شماره ملی ۰۰۴۷۵۴۷۷۱۵ به نشانی تهران - کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران - کرج - شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

عنوان اختراع تولید نانو کامپوزیت لاستیکی EPDM بر پایه نانو کرین چند دیواره با استفاده از عامل سازگار کننده وینیل سیلان

طبقه بندی بین المللی:

حق تقدم:

شماره و تاریخ اظهار نامه اصلی:

محل ثبت:

شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۷۷۵۲۰ - ۱۳۹۱/۰۸/۲۲
شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۱/۰۷/۰۲
شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۱/۰۷/۰۲
سال از تاریخ: ۱۴۱۱/۰۷/۰۳

مهر داد الیاسی

اداره کل مالکیت صنعتی

رئیس اداره ثبت اختراعات

امضاء:

تایید مجامع

* ضامن گواهی نامه: توصیف ادعا، خلاصه توصیف و نقشه

* در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات مراتب شرح مندرج در گواهی نامه می باشد.

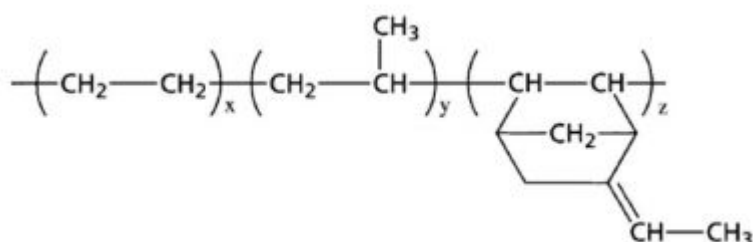
۵۵۰۰
ریال

شرح اختراع

زمینه فنی اختراع

لاستیک اتیلن- پروپیلن دی ان منومر (EPDM) یکی از پرمصرف ترین انواع لاستیک های سنتزی است که ترپلیمری از اتیلن و پروپیلن است که با متصل شدن منومر سوم دی انی، ترپلیمر EPDM تولید شده و به علت غیر اشباع بودن قابلیت ولکانیزه شدن یا پخت گوگردی را دارد.

ساختمان شیمیایی منومر لاستیک EPDM در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختمان شیمیایی منومر EPDM

مقاومت این لاستیک در برابر فرسوده شدن به دلیل کاربردهای بسیار زیاد آن برای ساخت قطعاتی که در معرض فرسوده شدن هستند روشن می سازد. به همین دلیل از EPDM در ساخت قطعات اتومبیل، شلنگ بخار، قطعات ماشین لباسشویی، عایق کردن سیم و کابل مورد استفاده قرار می گیرد.

از مزایای این لاستیک می توان به:

مقاومت حرارتی و گرمایی خوب، مقاومت عالی در برابر عوامل جوی، مقاومت در برابر اوزون و نور خورشید، قیمت نسبتاً ارزان، مقاومت در برابر اکثر اسیدها و بازها، انعطاف پذیری در دمای پایین، مقاومت در برابر مواد قطبی، مقاومت در برابر آب و بخار نام برد.

برای تقویت خواص لاستیک EPDM از پرکننده های مختلف آلی و معدنی استفاده می شود. در سالهای اخیر استفاده از نانو فیلرها برای تقویت لاستیک ها مورد بررسی قرار گرفته است که در

میان این تقویت کننده‌ها در مقیاس نانو می‌توان به نانو لوله های کربنی^۱ اشاره کرد. افزودن نانو فیلرها باعث افزایش مدول، افزایش مقاومت پارگی و افزایش مقاومت سایشی نانوکامپوزیت تقویت شده می‌شود.

برخی خواص کلی نانو لوله ها عبارتند از :

اندازه بسیار کوچک آنها که دارای قطر کمتر از 0.4 نانو متر است. حالت رسانا و نیمه رسانای آن بر حسب شکل هندسی شان قابل شناسایی است. قدرت رسانایی و گرمایی خیلی بالا، بروز خواص مکانیکی و الکتریکی منحصر به فرد در امتداد طول آن ها، مدول ینگ بالا، گسیل و جذب نور که می تواند نور مادون قرمز را جذب و دفع نماید ، از ویژگی مهم نانو لوله ها، استحکام و مقاومت کششی بسیار بالای آن است .

خواص مکانیکی عالی نانو لوله ها آن را به یک پرکننده مستحکم در کامپوزیت های پلیمری مبدل کرده است. زیرا افزودن نانو لوله کربنی باعث افزایش خصوصیات مکانیکی، الکتریکی، پایداری گرمایی، اشتعال پذیری ماتریس لاستیکی می شود .

کاربرد نانو کامپوزیت ها در تهیه بخش های خارجی خودرو بر پایه اولفین ها، فیلم های بسته بندی نایلونی، بطری های نگهدارنده مواد نوشیدنی، لوله های پلیمری، پوشش های کابل و سیم و در حال گسترش است.

در ده سال گذشته نانو کامپوزیت های پلیمری مهمترین مهمترین حوزه ی دانش و فناوری پلیمرها بوده است. علت اصلی استفاده از نانو کامپوزیت های پلیمری در اثر تقویت کنندگی پرکننده های نانو برای ایجاد خواص مکانیکی بهتر، پایداری حرارتی و خواص حفاظتی آنهاست.

^۱ Carbon Nanotube

مشکل فنی و بیان اهداف اختراع

یکی از مشکلات اصلی در کامپوزیت‌های دارای نانولوله کربن، رسیدن به پراکندگی یکنواخت پراکنده در بستر ماتریس است. به همین دلیل هنوز راهی طولانی برای موفقیت در استفاده از نانو کامپوزیت های لاستیکی در کاربردهای گوناگون صنعتی در پیش است .

سه روش اصلی در تهیه نانو کامپوزیت ها وجود دارد: روش محلولی، پلیمریزاسیون درجا و روش مذاب .

در روش محلول می توان میزان تجمع و کلوخه شدن نانو ذرات را کاهش داد ولی در این روش نیاز است که مخلوط مواد و نانو کامپوزیت در یک حلال حل شده و در نهایت با تبخیر حلال، نانو کامپوزیت به دست می آید ولی مصرف زیاد حلال و قیمت بالای آن و آلودگی های زیست محیطی استفاده از این روش را در مقیاس صنعتی محدود کرده است. در روش پلیمریزاسیون درجا نیز نانو ذرات در مایع متورم شده که نهایتاً پلیمریزاسیون در بین ذرات تقویت کننده رخ می دهد. این روش نیز برای کاربردهای صنعتی با محدودیت مواجه است. اما هیچ کدام از روش های فوق مانند روش اختلاط مذاب مورد استفاده قرار نمی گیرد. روش اختلاط مذاب برای اولین بار توسط وایا و همکارانش در سال ۱۹۹۳ گزارش شد. این روش شامل اختلاط پلیمر و نانو ذرات در دمای بالا انتقال شیشه ای و یا نقطه ذوب پلیمر است. زمان و دمای اختلاط با توجه به خصوصیت پلیمر، میزان سازگاری و غیره قابل تنظیم است. پس از اختلاط، مخلوط تا دمای گذار شیشه ای سرد شده و ساختار نانو کامپوزیتی تشکیل می گردد. در این روش با توجه به حالت مذاب ماتریس از مخلوط کننده هایی که منجر به تولید نیروهای برشی و کششی قوی مانند اکسترودرهای تک پیچه، دو پیچه و مخلوط کننده های داخلی استفاده می شود. این روش در مقایسه با روش های دیگر به علت آلودگی زیست محیطی کمتر و همچنین قابلیت کاربری در اغلب سیستم های پلیمری در مقیاس صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته است .

در نهایت می توان گفت که پیشرفت های تولید نانو کامپوزیت های پلیمری حاوی نانو لوله ها، به علت مشکل توزیع آن در ماتریس، برای انتقال بار در سطح نانو لوله با پلیمر محدود شده است. لذا مهمترین هدف این اختراع تولید نانو کامپوزیت حاوی نانولوله های کربنی است به گونه ای که بتوان به پخش همگن و یکنواخت نانولوله کربن در درون ماتریس لاستیک دست یافت، در نتیجه بهبود در خواص فیزیکی - مکانیکی نانو کامپوزیت بدست آید.

ارائه راه حل برای مشکل فنی موجود

به همین منظور و برای بهبود پراکنده شدن نانو لوله ها در این اختراع، از عامل جفت کننده^۲ سیلانی استفاده شد تا با استفاده از تشکیل پیوندهای شیمیایی و ایجاد اتصال کوالانسی بین نانو لوله و ماتریس سبب بهبود پخش نانو لوله در بستر ماتریس پلیمری و افزایش خواص مورد نظر شود. بدین منظور سعی شد که با تغییر پارامترهای اختلاط مانند دور مخلوط کن داخلی، دمای اختلاط، مدت زمان اختلاط نحوه ی تغییر پراکنش نانو ذرات، مورفولوژی و خواص مکانیکی مورد بررسی قرار گیرد و نانو کامپوزیتی با بیشترین یکنواختی و همگنی نانو ذرات بدست آید. برای این منظور از آزمون های خواص مکانیکی، خواص مورفولوژیکی و میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت بررسی نمونه ها استفاده شد .

دستگاهها

برای اختلاط آمیزه ها، ابتدا از مخلوط کن داخلی ساخت کمپانی برابندر و سپس از غلتک آزمایشگاهی مدل Polymix ۲۰۰L استفاده شد. پخت آمیزه ها به وسیله پرس هیدرولیک در دمای 160°C و فشار 180 Kg/cm^2 انجام شد. مشخصات پخت کامپوزیت ها به وسیله رئومتر مطابق استاندارد ASTM D۲۰۸۴، سختی نمونه ها با دستگاه سختی سنج طبق استاندارد ASTM D ۲۲۴۰، خواص کششی نمونه ها به کمک دستگاه ۲۰۰ Tensile Testing Machine HIWA

^۲ Coupling agent

مطابق استاندارد ASTM D412 در سرعت کشش 500 mm/min به دست آمد. سطح شکست کامپوزیت‌های تهیه شده در نیتروژن مایع از طریق تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) مشاهده شد.

تجهیزات اختلاط

الف - مخلوط‌کن داخلی

این دستگاه یکی از مرسوم‌ترین دستگاه‌ها در آمیزه‌سازی و اختلاط مواد به صورت ناپیوسته به ویژه در صنعت لاستیک می‌باشد. این دستگاه دارای دو روتور است که به صورت غیر هم جهت می‌چرخند و تنش لازم را برای ذوب کردن مواد و اختلاط فراهم می‌کنند. تغییرات دما و سرعت در این دستگاه را می‌توان به دلخواه برنامه ریزی کرد. دستگاه مورد استفاده ساخت کمپانی برابندر بود. محفظه این دستگاه به حجم 50 cm^3 و مدل دستگاه WTH55 است. شکل روتورهای دستگاه از نوع رولر می‌باشد. با توجه به دانسیته نمونه‌ها ضریب پرشدگی مناسب برابر 0/75 انتخاب و وزن هر کدام از اجزاء مطابق آن محاسبه شد. به کمک این دستگاه تغییرات گشتاور- زمان برای نمونه‌های مختلف بررسی شد. این تغییرات که بیانگر تغییرات ویسکوزیته و ترتیب افزودن اجزای آمیزه می‌باشد، برای بررسی واکنش گرافت شدن و بررسی وضعیت مذاب درون مخلوط‌کن استفاده شد.

ب - غلتک آزمایشگاهی

برای ادامه عملیات اختلاط، افزودن سایر اجزاء نانو کامپوزیت و تولید آمیزه نهایی از دستگاه غلتک^۳ مدل Polymix ۲۰۰L استفاده شد. این دستگاه نیز دارای دو رول است که خلاف جهت یکدیگر می‌چرخند و تنش لازم برای اختلاط را به آمیزه وارد می‌کنند. فاصله ی بین رول‌ها، سرعت چرخش آنها، زمان اختلاط و درجه حرارت رول‌ها در این دستگاه قابل تنظیم است. برای تهیه نانو کامپوزیت حاضر، سرعت چرخش غلتک‌ها ۵۰-۶۰ rpm و درجه حرارت 45°C - 50°C انتخاب شد.

^۳ Two-roll mill

۱- آماده سازی مواد اولیه

قبل از استفاده نانو لوله کربن در تولید نانو کامپوزیت لازم است که سطح نانو لوله به طور مناسبی آماده شود. زیرا نانو لوله ها به علت ساختار تو خالی که دارند، رطوبت محیط را جذب می کنند به همین دلیل جهت آماده سازی، نانو لوله کربوکسیل شده را به مدت ۴۸-۱۰ ساعت در آون خلاء در درجه حرارت $^{\circ}\text{C}$ ۵۰-۱۰۰ قرار گرفت، سپس در تولید نانو کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت .

۲- روش تهیه نانو کامپوزیت

جهت تهیه نانو کامپوزیت از یک ترکیب سیلانی به عنوان عامل جفت کننده ساخت شرکت Evonik آلمان استفاده شد. عملیات اختلاط در داخل مخلوط کن داخلی انجام شد و ابتدا لاستیک EPDM جهت نرم شدن به مخلوط کن اضافه شد، پس از آن عامل جفت کننده وارد مخلوط کن شده و جهت هیدرولیز و همچنین انجام عملیات پیوند زنی از اسید استیک استفاده شد. pH سیستم بین ۴/۴ تا ۴/۶ می باشد. در ادامه نانو لوله کربوکسیل شده به مخلوط کن اضافه و اختلاط تا برقراری پیوند کوالانسی بین نانو لوله و عامل جفت کننده ادامه می یابد. در پایان آمیزه از مخلوط کن تخلیه شده و برای ادامه عملیات اختلاط و افزودن سیستم پخت و شتاب دهنده وارد غلتک می شود تا آمیزه نهایی حاصل گردد.

۳- ارزیابی نمونه ها

برای ارزیابی نمونه ها، بررسی های میکروسکوپی، طیف سنجی، آزمون های خواص فیزیکی- مکانیکی و رئولوژیکی روی آنها انجام شد .

مثال اجرایی تهیه نانوکامپوزیت

تولید نانوکامپوزیت با استفاده از عامل سازگارکننده سیلانی در غلظت‌های مختلف نانولوله کربن چنددیواره عامل‌دار:

سرعت غلتک‌ها بین ۴۰-۶۰ rpm و فاصله بین آنها ۳-۴mm در نظر گرفته شد. برای تهیه کامپاند، اختلاط در دو مرحله انجام پذیرفت. بعد از گذشت ۲۴ ساعت از نمونه پخت نشده، در دمای 160°C تست رئومتر گرفته شد و مشخصات پخت به مقدار زیر بدست آمد.

جدول ۱- مشخصات پخت نانوکامپوزیت EPDM بر پایه نانولوله کربن

Sample	Maximum torque (lbf.in)	Minimum torque (lbf.in)	Cure time (t ₉₀) (min)	Scorch time (t ₅) (min)	Cure rate (lbf.in)/(min)
ESM-۱	۱۳۰.۷	۴۰.۶۹	۱۳.۶	۲.۴۶	۱۲.۲۳
ESM-۲	۱۵۲.۱	۵۰.۵۸	۱۱.۸	۲.۲۲	۱۰.۱۶

سپس طبق مشخصات رئومتر نمونه، با قالب‌های مختلف مخصوص هر تست آن را با پرس هیدرولیکی در دمای 160°C و فشار 180 Kg/cm^2 پخت کرده و خواص فیزیکی بصورت زیر بدست آمد:

جدول ۲- خواص فیزیکی-مکانیکی نانوکامپوزیت EPDM بر پایه نانولوله کربن

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Hardness (Shore A)	Modulus (MPa)	Swelling (%)
ESM-۱	۲.۳۷	۲۸۲.۷	۵۳	۱.۱۲	۸۰.۲۵
ESM-۲	۳.۲۳	۲۶۸.۲	۵۶	۱.۴۱	۸۹.۷۲

نتایج

۱- زمان برستگی و پخت کامپوزیت‌ها با افزایش غلظت نانولوله کربنی کاهش نشان داده است در حالی که سرعت پخت و بیشینه گشتاور افزایش یافته است، علت این است که نانولوله‌ها محیط پخت را قیایی کرده و این محیط قلیایی به تسریع واکنش پخت و کوتاه‌تر شدن زمان پخت کمک می‌کند.

۲- استحکام کششی و مدول نانوکامپوزیت با افزایش غلظت نانولوله کربنی عامل‌دار بهبود یافته همچنین سطح ویژه بسیار بالای نانولوله باعث افزایش خواص مکانیکی همه آمیزه‌ها شده است به طوری که با افزایش مقدار نانولوله، آمیزه‌ها خواص بالاتری نشان داده‌اند.

۳- نتایج حاصل از مطالعه خواص رئولوژیکی نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانولوله مدول ذخیره‌ای آمیزه بیشتر شده است که بدین معناست که پراکندگی قابل قبول و مطلوب است که خود تاییدی بر بهبود خواص مکانیکی با افزایش مقدار نانولوله بدست آمده است.

۴- تصاویر SEM حاصل از سطح شکست کششی نمونه کامپوزیت حاوی غلظت‌های مختلف نانولوله نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سطح شکست نایک‌نواخت‌تر شده که به معنی بیشتر شدن برهم‌کنش بین نانولوله و ماتریس و در نتیجه بهبود پراکنش نانولوله در ماتریس شده است.

مزایای اختراع

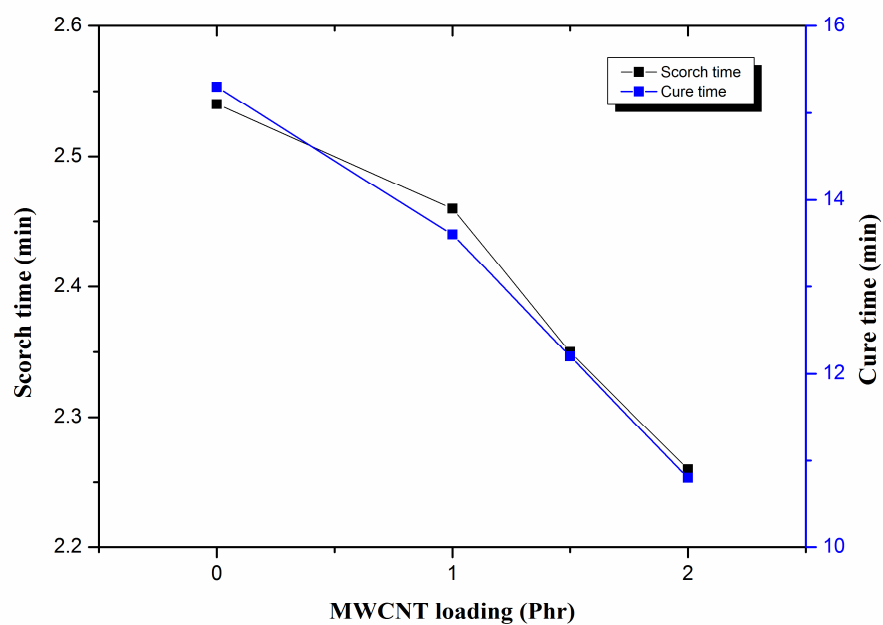
- ۱- دستیابی به پخش همگن و یکنواخت نانولوله کربن درون ماتریس لاستیکی
- ۲- تولید نانوکامپوزیتی با خواص مکانیکی و حرارتی بالا
- ۳- عدم استفاده از حلال در تهیه نانوکامپوزیت و در نتیجه عدم ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی
- ۴- تولید نانوکامپوزیت با استفاده از دستگاه‌های موجود در صنایع لاستیکی و عدم نیاز به دستگاه‌های پیشرفته
- ۵- فرایندپذیری آسان این نانوکامپوزیت همراه با بهبود در خواص و به صرفه بودن به لحاظ اقتصادی
- ۶- امکان تولید قطعات تقویت شده با ساختار پیچیده در ابعاد بزرگ
- ۷- بهبود برهم‌کنش بین نانولوله و ماتریس و متناسب با آن افزایش طول عمر قطعه تولیدی
- ۸- حفظ خاصیت الاستیسیته به همراه استحکام و سفتی ویژه که مطلوب کامپوزیت‌های لاستیکی
- ۹- بهبود مقاومت در برابر تورم با حلال، مقاومت در برابر خزش و مقاومت پارگی قطعات تولیدی

کاربرد صنعتی اختراع

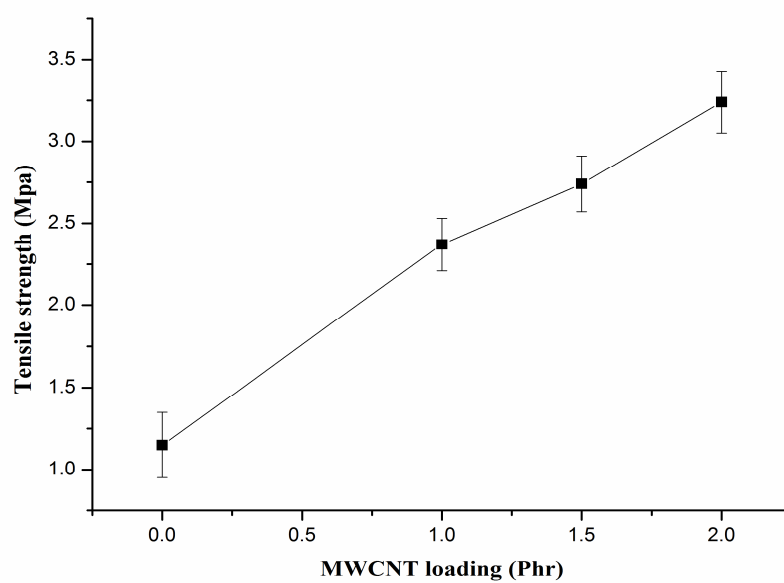
مواد کامپوزیتی به دلیل نسبت استحکام به وزن و مدول به وزن بالا یک نقش کلیدی در صنعت هوا فضا، صنعت خودروسازی و دیگر کاربردهای مهندسی دارند. در صنایع نظامی و صنعت هوافضا برای تولید پوشش خارجی بدنه جت یا موشک (فداشونده^۴) که نیاز به لاستیکی با مقاومت حرارتی بالاست، از این نانوکامپوزیت تقویت شده با نانولوله کربن استفاده می‌شود.

^۴ Ablator

اشکال و نمودارها

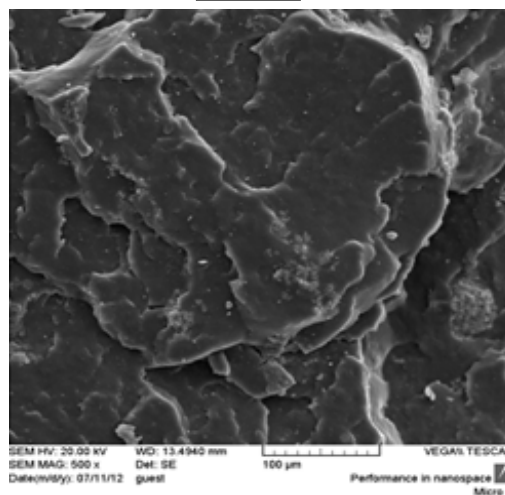


شکل ۱- تغییرات زمان پخت و برستگی نانوکامپوزیت در غلظت‌های مختلف نانولوله کربن

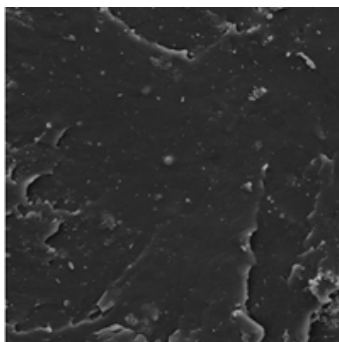


شکل ۲- تغییرات استحکام کششی نانوکامپوزیت در غلظت‌های مختلف نانولوله کربن

الف



ب



شکل ۳- تصویر میکروسکپ الکترونی نانوکامپوزیت حاوی ۱ phr نانولوله کربن: (الف) همراه با سازگارکننده، (ب) بدون استفاده از سازگارکننده