

تهیه غشا از جنس پلی یورتان با فرایند وارونگی فازی به کمک سیال ابربحرانی

استاد راهنما: محمدحسین نوید فامیلی
 استاد مشاور: زهرا مقصود
 دانشجوی کارشناسی ارشد: محسن ایزدی
 دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۳

وارونگی فازی از مهم ترین روش های به کار رفته در ساخت غشاهای متخلخل پلیمری است. این فرایند از مهم ترین روش های ساخت غشاهای نامتقارن نیز به شمار می رود. این روش بر مبنای تبادل حلال-ضدحلال استوار است و عوامل مختلف بر ساختار غشا اثرگذارند. با تغییر در این عوامل می توان ساختار غشا را از کاملاً حفره باز متخلخل به چگال تغییر داد. استفاده از گاز کربن دی اکسید به عنوان ضدحلال به دلیل مزایایی که نسبت به ضدحلال های مایع دارد، اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، از گاز کربن دی اکسید به عنوان ضدحلال برای ساخت غشای پلی یورتان گرماسخت استفاده شد. در این راستا، شرایط مناسب به منظور ساخت غشا معین شد. سپس، اثر نسبت های POL/CE و NCO/OH و همچنین غلظت پلیمر بر مشخصات ساختاری غشا از جمله اندازه، چگالی و توزیع سلول ها بررسی شد. بر اساس نتایج، زمان ریخته گری مناسب، زمانی پیشنهاد شد که اثر وایزبرگ در حین سنتز مشاهده شود. حداقل زمان تحت فشار مناسب به منظور دستیابی به غشای یک دست ۱۲۰ min معین شد. دمای ریخته گری نیز سازوکار جدایی فازی و ضخامت لایه چگال را تحت تاثیر قرار داد. مشاهده شد، با تغییر دمای ریخته گری از ۵۵ به ۲۵ °C، سازوکار جدایی فازی از اسپینودال به هسته گذاری و رشد و ضخامت لایه چگال از ۶/۷۷ μm به ۱/۴۳ μm تغییر کرد. با تغییر نسبت POL/CE خواص ترمودینامیکی و سینتیکی سامانه تحت تاثیر قرار گرفت. کاهش نسبت POL/CE باعث شد تا اندازه سلول ها کوچک تر و یکنواخت تر شود و مقدار تخلخل افزایش یابد. تغییر نسبت NCO/OH نیز بر مشخصات ساختاری غشا اثرگذار بود و به طور کلی افزایش این مقدار باعث شد تا سازوکار هسته گذاری و رشد بر سامانه غالب شود.

تهیه نانوکامپوزیت الاستومرهای گرمانرم بر پایه PA6/ECO/CNT

استادان راهنما: میرحمیدرضا قریشی، قاسم نادری
 دانشجوی کارشناسی ارشد: عبدالله ایرانی
 پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۳

در این پژوهش، الاستومرهای گرمانرم بر پایه PA6/ECO و نیز نانوکامپوزیت الاستومرهای گرمانرم بر پایه PA6/ECO با روش اختلاط مذاب دومرحله ای تهیه و خواص آن مطالعه شده است. درصد های متفاوتی از PA6 و ECO (حداکثر ۶۰ درصد وزنی فاز لاستیکی) برای تهیه الاستومر گرمانرم به کار گرفته شد. از نانولوله های کربنی چنددیواره عامل دار و بدون عامل برای تقویت نانوکامپوزیت ها استفاده شد. مشاهدات شکل شناسی با میکروسکوپ الکترونی پویشی با خواص مکانیکی و رئولوژیکی نانوکامپوزیت ها سازگار است. شکل شناسی حاکم از نوع ماتریس-قطره است. افزودن نانولوله های کربنی باعث کاهش ابعاد قطره های لاستیکی پراکنده شده و تغییر شکل آنها از شکل کروی به حالت کشیده می شوند. افزایش ترکیب درصد فاز لاستیک سبب افزایش اندازه قطره های پخش شده می شود. نتایج مربوط به خواص مکانیکی حاکی از آن است، با افزودن نانولوله های کربنی مدول کششی به نحو قابل ملاحظه ای افزایش (در تمام ترکیب درصد های فاز لاستیکی)، از دیاد طول تا پارگی نمونه ها کاهش و استحکام کششی نمونه ها بهبود پیدا می کنند. در حالی که افزایش ترکیب درصد فاز لاستیکی اثر معکوس روی خواص یاد شده نشان می دهد. اثر نانولوله های عامل دار روی تغییر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ها نسبت به نانولوله های کربنی بدون عامل بیشتر است. اندازه گیری های DSC نشان می دهد، نانولوله های کربنی به عنوان عامل هسته زای عمل می کنند و دمای تبلور را افزایش می دهند. آزمون دینامیکی- مکانیکی نشان می دهد، با افزایش مقدار نانولوله های کربنی مدول کشسانی نانوکامپوزیت ها افزایش و ضریب اتلاف آنها کاهش می یابد. با افزایش مقدار نانولوله رفتار شدید رقیق شدن برشی در گرانی و رفتار غیر پایانی برای مدول ذخیره در بسامدهای کم مشاهده می شود. وجود سازگار کننده (گروه های عاملی کربوکسیل) این آثار را افزایش می دهد.

بررسی ماهیت کومونومر در رفتار گرمایی و پیرولیزی کوپلیمر اتیلن-آلفا اولفین ها

استادان راهنما: مهدی نکومنش، فریدون محمدی
 دانشجوی دکتری: عباس کبریچی
 پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۴

هدف از انجام این رساله دکتری بررسی نقش تعداد شاخه کوتاه (SCB) در رفتار گرمایی دماهای کم و زیاد کوپلیمرهای اتیلن- α -اولفین بوده است. به این منظور، کوپلیمرهای اتیلن/۱-بوتن، اتیلن/۱-هگزن و اتیلن/۱-اکتن دارای شاخه های کوتاه به ترتیب اتیلی، بوتیلی و هگزیلی انتخاب شدند. از آنجا که این کوپلیمرها هر یک دارای یک توزیع ناهمگن از تعداد شاخه کوتاه در ساختار خود هستند، برای بررسی نقش تعداد شاخه کوتاه در رفتار گرمایی باید نمونه هایی با تعداد شاخه همگن از هر کوپلیمر در اختیار داشت. بدین منظور، هر یک از این کوپلیمرها

تحت جداسازی، بر اساس قابلیت بلورینگی، به وسیله دستگاه شست و شو همراه با افزایش دما (P-TREF) قرار گرفتند. برش‌های حاصل از جداسازی هر یک دارای تعداد شاخه مشخص و متمایز از برش دیگر و همچنین یک توزیع باریک از تعداد شاخه کوتاه بودند. تعداد شاخه کوتاه هر برش بر اساس آزمون رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR) معین شد. نیم‌رخ حاصل از جداسازی با دستگاه شست و شو همراه با افزایش دما (P-TREF)، توزیعی از تعداد شاخه کوتاه هر کوپلیمر نشان داد که در توافق خوبی با توزیع وزن مولکولی هر کوپلیمر بود. بر اساس نتایج حاصل از جداسازی، روابطی بین طول سکانس متیلنی (MSL) و دمای جداسازی (ET) ارائه شد. پس از تهیه نمونه‌های مناسب در گام اول، نقش تعداد شاخه‌های کوتاه در رفتار ذوب و بلورینگی بررسی شد. براساس نتایج حاصل از این قسمت برای اولین بار رابطه کلی برای دمای ذوب کوپلیمرهای اتیلن/α-اولفین برحسب طول و تعداد کربن موجود در شاخه ارائه شد. در گام دوم، نقش تعداد شاخه‌های کوتاه در رفتار تخریب گرمایی بررسی شد. در این قسمت، برای اولین بار ضمن اثبات وجود نقش تعداد شاخه کوتاه در رفتار گرمایی دمازیاد، روابطی بین پارامترهای تخریب گرمایی شامل دمای شروع و دمای بیشینه تخریب، انرژی فعال‌سازی تخریب و تعداد شاخه‌های کوتاه ارائه شد. در بررسی نقش تعداد شاخه کوتاه در تخریب گرمایی، نقش زنجیره‌های بسیار خطی به عنوان یک لایه فداشونده پلیمری برای ایجاد پایداری گرمایی مطرح شد. همچنین، با آزمون Pyrolysis-GC-MS اثر تعداد شاخه کوتاه بر وزن مولکولی گازهای حاصل از پیرولیز نیز تأیید شد. در گام نهایی طرح، نقش تعداد شاخه‌های کوتاه در رفتار پیرولیز گرمایی در مجاورت ماده موثر نانو خاک رس و USED-FCC بررسی شد. نتایج نشان داد، تعداد شاخه‌های کوتاه نه تنها بر رفتار تخریب گرمایی اثرگذار است، بلکه در رفتار تخریب در مجاورت مواد موثر مزبور نیز نقش‌افزین است. در این قسمت، ضمن بررسی شکل‌شناسی این مواد موثر به نقش آن در امکان نفوذ زنجیره‌های با ابعاد مختلف پرداخته شده است.

تهیه کوپلیمرهایی بر پایه پلی‌آنیلین و مخلوط این کوپلیمرها با پلی‌کاپرولاکتون‌ها برای تهیه نانو الیاف با روش الکتروریسندگی

استادان راهنما: کاظم دیندار صفا، علی‌اکبر انتظامی
استادان مشاور: محمد کریمی، ناصر ارسلانی
دانشجوی دکتری: لیلا شادی دیزناب
دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، ۱۳۹۳

در این پژوهش، تهیه نانوالیاف پلیمری با روش الکتروریسی بررسی شده است. در کار پژوهشی حاضر، کوپلیمرهای دو و سه‌دسته‌ای شامل پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌آنیلین با روش دومرحله‌ای سنتز شد. ابتدا با استفاده از ۴-آمینوبنزیوئیک اسید و واکنش استری شدن پلی‌اتیلن گلیکول با جرم‌های مولکولی ۲۰۰۰، ۶۰۰۰، ۲۰۰۰۰ g/mol در مجاورت پاراتولوئن سولفونیک اسید، پلی‌اتیلن گلیکول با عامل انتهایی آمین سنتز شد. سپس، پلی‌اتیلن گلیکول‌های استری و آنیلین به روش بین‌فازی برای سنتز کوپلیمرهای دو و سه‌دسته‌ای استفاده شد. ساختار و جرم‌های مولکولی پلیمرهای سنتزی با تجزیه‌های FTIR و ¹HNMR بررسی شد. رفتار گرمایی و خواص الکتروشیمیایی کوپلیمرهای سنتزی نیز با تجزیه‌های UV-Vis، TGA و CV مطالعه شد. سپس، مخلوط کوپلیمرهای دو و سه‌دسته‌ای با پلی‌کاپرولاکتون خطی در سامانه حلال (کلروفرم/۲-کلرواتانول) تهیه و با فرایند الکتروریسی به الیاف تبدیل شدند. نانوالیاف به دست آمده از مخلوط کوپلیمرهای سه‌دسته‌ای با جرم‌های مولکولی ۹۳۰۰۰ و ۲۸۰۰۰ g/mol پلی‌کاپرولاکتون، به علت وجود پلیمر رسانای پلی‌آنیلین در ساختار کوپلیمر، ساختاری یکنواخت و بدون گره و قطر الیافی در حدود ۱۵۰-۲۰۰ nm را دارا بودند. نانوالیاف حاصل از نظر داشتن ساختار همگن و قطر الیاف نانومتری و الکتروفعالی، پتانسیل استفاده به عنوان داربست در مهندسی بافت را دارا بودند. به منظور بررسی اثر کوپلیمر با جرم مولکولی کم روی نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون، کوپلیمر دودسته‌ای با جرم مولکولی ۶۲۰۰ g/mol به حالت مخلوط با پلی‌کاپرولاکتون خطی در دستگاه الکتروریسی تزریق شد. نتایج نشان داد، الیاف به دست آمده از این مخلوط دارای قطری در محدوده میکرومتری هستند که احتمالاً از جرم مولکولی کم کوپلیمر دودسته‌ای پلی‌آنیلین نشأت گرفته است. در ادامه ساختارهای ستاره‌ای با چهار و پنج بازو از پلی‌کاپرولاکتون با استفاده از پلیمر شدن حلقه‌گشا کاپرولاکتون در توده مونومر با استفاده از کاتالیزور اکتانوات قلع و آغازگرهای پنتا‌تری‌تول و گلوکوز سنتز شد. سپس، با تحلیل ¹HNMR، جرم مولکولی پلی‌کاپرولاکتون‌های چهار و پنج بازو تخمین زده شد. سپس، پلی‌کاپرولاکتون‌های شاخه‌ای به حالت مخلوط با پلی‌آنیلین (سنتز شده به روش کلاسیک) در مخلوط حلال (کلروفرم/دی‌متیل فرمامید) برای تهیه الیاف با فن الکتروریسی آماده شد. مطالعات SEM نشان داد، نانوالیاف حاصل از پلی‌کاپرولاکتون‌های ستاره‌ای با چهار و پنج بازو هر دو دارای گره در ساختار خود بودند. سپس، اثر افزایش پلی‌آنیلین روی شکل‌شناسی الیاف بررسی شد. الیاف در مخلوط‌های پلی‌کاپرولاکتون ستاره‌ای/پلی‌آنیلین دارای ساختار همگن، یکنواخت، بدون گره و قطر الیاف زیر ۱۰۰ nm بودند. به دست آمدن چنین نتایجی از تجزیه SEM، در اثر استفاده از پلی‌آنیلین است که به علت رسانایی الکتریکی و افزایش چگالی بار در سطح قطره در حال الکتروریسی، موجب سهولت حرکت جت و به دست آمدن نانوالیاف مناسب شده است. این نانوالیاف فعال الکتریکی می‌توانند نامزد مناسبی برای مهندسی بافت باشند. همچنین، کوپلیمر ستاره‌ای AB₂ که دارای یک شاخه پلی‌اتیلن گلیکول ۲۰۰۰ و دو شاخه پلی‌کاپرولاکتون، سنتز شد. ابتدا تهیه پلی‌اتیلن گلیکول با عامل انتهایی اپوکسید و حلقه‌گشایی اپوکسید و تبدیل آن به گروه هیدروکسیل و سپس پلیمر شدن کاپرولاکتون از دو انتهای هیدروکسیل در توده مونومر و بدون حلال در مجاورت کاتالیزور اکتانوات را شامل شد. نتایج بررسی محلول‌های الکتروریسی شده این کوپلیمر سه‌شاخه با پلی‌آنیلین نشان داد، این کوپلیمر با وجود داشتن جرم مولکولی مشابه پلیمرهای ستاره‌ای چهار و پنج بازو، به علت جرم مولکولی کم پلی‌اتیلن گلیکول در مقایسه با دو شاخه پلی‌کاپرولاکتون، الیاف مناسبی را به دست نمی‌دهد.